Münster.1932.№//

Phil. Diss.

Chemie

Ueber die Zersetzung von Ammonthiosulfat mit Schwefelsäure, insbesondere mit ⅓ der theoretischen Säuremenge, zu Sulfat und Schwefel

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Westfälischen Wilhelms-Universität

zu Münster i. Westf.

Vorgelegt von

Hermann Hill

aus Herne i. W.

Buch- und Kunstdruckerei Wilh. Postberg, Bottrop i.W.

1932

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Februar 1932

Dekan: Herr Prof. Dr. M. Wackernagel
Referent: Herr Prof. Dr. W. Gluud
Korreferent: Herr Prof. Dr. R. Schenck

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Diese Arbeit widme ich dem Andenken dessen, der in restloser Selbstaufopferung mir das Studium ermöglichte, meinem unvergeßlichen Vater.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546201_0058

Ueber die Zersetzung von Ammonthiosulfat mit Schwefelsäure, insbesondere mit $^1/_3$ der theoretischen Säuremenge, zu Sulfat und Schwefel.

A. Geschichtliches.

Die Destillation der Steinkohle, ursprünglich eine rein technische Angelegenheit, da sie nur zur Gewinnung des festen Rückstandes diente, wurde zu einem wichtigen Gebiet der Chemie, als man die Nebenprodukte Gas und Teer schätzen lernte. Besonders das Gas gab zu vielen wertvollen Arbeiten Anlaß, da vor dem Verkauf als Leuchtgas zwei Bestandteile daraus entfernt werden mußten: Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Als die beste Form der Auswaschung des Ammoniaks erwies sich seine Bindung an Schwefelsäure. Es ist natürlich, daß man frühzeitig versucht hat, den im Gase als H_2S enthaltenen Schwefel dafür dienstbar zu machen, um so die Auswaschung der beiden Gase wirtschaftlicher zu gestalten. Die zu diesem Zweck vorgeschlagenen Verfahren, von denen besonders das Polythionat-Verfahren von Feld (1) erwähnt sei, liefern vorwiegend Lösungen, die Ammonsulfit, -thiosulfat oder -polythionat enthalten, und deren Aufarbeitung und Verwendung große technische Schwierigkeiten bereitet hat, so daß sie sich nicht in die Praxis einführen konnten. In neuerer Zeit haben unter anderen *) Gluud und seine Mitarbeiter (2) sich wieder diesem Problem zugewandt. Sie übertrugen ein von der Agfa im D. R. P. 295859 beschriebenes Verfahren, in dem Natriumthiosulfat nach der Reaktion

$$3\,Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = 3\,Na_2SO_4 + 4\,S + H_2O \quad (1)$$

in Sulfat und Schwefel zersetzt wird, auf Ammonthiosulfat, das im Kokereibetriebe nach bekannten Methoden leicht herzustellen ist. In einer kurzen Arbeit beschreiben Gluud und Schönfelder (3) dieses Verfahren. Sie verfolgen den Reaktionsablauf durch Jodtitration und Bestimmung des ausgeschiedenen Schwefels und stellen fest, daß die Reaktion unter geeigneten Bedingungen fast quantitativ verläuft.

Indessen blieb es vom rein technischen, als auch vom wissenschaftlichen Standpunkt aus erwünscht, weitgehendere quantitative Angaben über dieses Verfahren zu sammeln und eine Kontrolle seines Mechanismus' zu haben, vor allem, die Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Reaktion zu studieren, um so zu einem möglichst vollen Verständnis zu gelangen. Im Zusammen-

*) Anmerkung: Zu erwähnen sind in dies. Zusammenhang die Vers. von Koppers und der I.-G.-Farbenindustrie.

hang damit sollte auch die in älteren und neueren Lehrbüchern (4) (5) und Nachschlagewerken (6) als normale Zerfallsreaktion der Thioschwefelsäure angegebene Gleichung

$$H_2S_2O_3 = SO_2 + S + H_2O \quad (2)$$

einer Nachprüfung unterzogen werden, da sie so grundverschieden von der Reaktion (1) ist.

Wie ein Studium der Literatur zeigt, haben die Ansichten über den Zerfall der Thioschwefelsäure immer stark geschwankt, und auch heute ist noch kein völlig klares Bild darüber vorhanden. Das liegt daran, daß in früheren Jahren keine einwandfreien Analysenmethoden vorhanden waren, und daß bei der Zersetzung eine große Zahl von Spalt- und Zwischenprodukten auftritt, die bisher entweder überhaupt nicht gefaßt werden konnten, oder aber doch so rasch ineinander übergehen, daß ihre Bestimmung schwierig wird.

Die weitverbreitete Ansicht der Lehrbücher gründet sich auf die Tatsache, daß beim Ansäuern von Thiosulfatlösungen SO_2 entwickelt wird, und Schwefel ausfällt, worauf ja auch der qualitative Nachweis von Thiosulfaten basiert. Daß aber die Reaktion (2) nicht so ganz quantitativ verläuft, wie es den Anschein haben möchte, haben die Forscher bald erkannt. Colson (7) behauptet sogar, daß der Zerfall ganz nach der Reaktion

$$H_2S_2O_3 = SO_3 + H_2S \quad (3)$$
$$(\text{bezw. } H_2S_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + H_2S)$$

vor sich ginge. Ich habe seine Angaben wenigstens qualitativ nachgeprüft und konnte in der Tat in vorgelegter Cadmiumacetatlösung erhebliche Mengen H_2S und in der zurückbleibenden, völlig klaren Lösung H_2SO_4 nachweisen. Allerdings arbeitet Colson mit äußerst verdünnten Thiosulfatlösungen (schätzungsweise $^1/_{1000}$ molare $Na_2S_2O_3$) und großen Säureüberschüssen (800-fache Menge einer 1,2 normalen HCl), aber seine Arbeiten zeigen doch, daß Thioschwefelsäure anders zerfallen kann, als man gewöhnlich annimmt. Auch Vaubel (8) beobachtet die Bildung von H_2S. Er gebraucht die verschiedensten Säuren zur Zersetzung und findet mit manchen H_2S, mit anderen wieder nicht. Er führt die Reaktion (3) als die primäre an und will die doch fast immer auftretende SO_2 nach

$$H_2S + SO_3 = SO_2 + S + H_2O \quad (4)$$

sich bilden lassen. Diese Annahme ist wohl nicht mehr diskutabel, denn Reaktion (4) würde ein sehr stark saures Medium verlangen, während doch SO_2 auch in schwach sauren Reaktionslösungen auftritt. Vortmann (9) findet ebenfalls H_2S und führt ihn auf die primäre Reaktion

$$H_2S_2O_3 = H_2S + O + SO_2 \quad (5)$$

zurück. Der Sauerstoff soll dann entweder den H_2S zu S oxydieren, oder aber die SO_2 zu SO_3.

Als Stütze für die Ansicht der primären Entstehung von H_2S führt Abegg (10) die bekannte Tatsache an, daß aus Schwermetallsalzlösungen durch Thiosulfat die Metallsulfide ausgefällt

werden. In neuerer Zeit haben Bassett und Durrant (11) diesen Punkt wieder aufgegriffen und zur Erklärung die Reaktion

$$2\,H_2S_2O_3 = H_2S + H_2S_3O_6 \quad (6)$$

vorgeschlagen. Auch andere Forscher haben die Bildung geringer Mengen H_2S bei der Zersetzung der Thioschwefelsäure als möglich angenommen, so z. B. Foerster, Lange, Droßbach und Seidel (12), die die Gleichung (3) als Nebenreaktion annehmen. Aber auch das gänzliche Ausbleiben der Zersetzung von Thioschwefelsäure ist beobachtet worden, und zwar von Gil und Beato (13), die aus ihren Beobachtungen schließen, daß freie Thioschwefelsäure in konzentrierter Salzsäure stabil sei.

Aus den angeführten Arbeiten ersieht man, daß die Zersetzung von Thioschwefelsäure eben doch nicht so quantitativ nach Gleichung (2) verläuft. Fragt man nun nach dem Grade des Reaktionsablaufs, so bietet die Literatur nur spärliche Auskunft. Vaubel (8) macht einige quantitative SO_2-Bestimmungen, wobei er Thiosulfat mit HCl und H_2SO_4, und mit wechselnden Säureüberschüssen, zersetzt, und kommt dabei zu dem Ergebnis, daß gewöhnlich 70—80 Prozent der Theorie erreicht werden, im Maximum 92 Prozent und im Minimum 45 Prozent. Colefax (14) verfolgt in einer großen Abhandlung die Reaktionen in angesäuerter Thiosulfatlösung nur durch Jodtitration; seine Werte können deshalb nicht zum Vergleich herangezogen werden, zeigen aber auch keine Verdoppelung des Jodverbrauchs, wie bei 100-prozentiger SO_2-Ausbeute zu erwarten wäre. Bassett und Durrant (11) finden auch nur einen 75prozentigen Anstieg des Jodtiters, Kurtenacker und Czernotzky (15) geben beim Gebrauch äquivalenter Mengen Thiosulfat und Salzsäure eine Maximalausbeute von gegen 80 Prozent, bei Säuremangel nur 25 Prozent SO_2 an, Riesenfeld und Grünthal (16) finden maximal 76 Prozent SO_2, und von Deines (17) gibt an, daß er den Zerfall nach (2) zu 80—90 Prozent gefunden habe. Noch mancher andere Autor macht vereinzelte Angaben über den Thiosulfatzerfall, aber eine systematische Untersuchung dieses Problems scheint nicht gemacht worden zu sein. Erst die von Kurtenacker und seinen Mitarbeitern (18) ausgearbeiteten Vorschriften zur Analyse von Gemischen von Thiosulfat, Sulfit. Sulfat, Polythionaten und Schwefel haben die Möglichkeit für eine solche Untersuchung geschaffen. Vielleicht ist auch der Mangel an solchen Untersuchungen darauf zurückzuführen, daß der Mechanismus der Zersetzung von Thioschwefelsäure, vor allem die Bildung von Polythionsäuren, immer mehr interessiert hat, als die quantitative Bestimmung des Reaktionsablaufs. Diese Seite der Forschung wurde wohl noch besonders angeregt durch die Entdeckung des schon oben erwähnten Feld'schen Polythionatverfahrens zur Reinigung des Steinkohlendestillationsgases von Schwefelwasserstoff und Ammoniak (1), in dem Ammonthiosulfat, -trithionat und -tetrathionat eine Rolle spielen. Jedenfalls schenkten neuere Forscher den Polythionsäuren besondere Aufmerksamkeit, um durch die Erkenntnis ihrer Reaktionen auch den verwickelten Mechanismus des Zerfalls der Thioschwefelsäure aufzuklären. Auch die Arbeiten über die Wackenroder'sche

Flüssigkeit, jene durch Einwirkung von SO_2 auf H_2S in wässriger Lösung entstehende Lösung von Polythionsäuren, und andere Arbeiten über Schwefel-Sauerstoff-Säuren und ihre Salze gehören teilweise hierher. Von wichtigen Untersuchungen auf diesen Gebieten sind unter anderen zu nennen die von: Debus (19), Heinze (20), Raschig (21), Riesenfeld und Feld (22), Foerster und Hornig (23), Riesenfeld und Grünthal (16), Foerster, Lange, Droßbach und Seidel (12), Josephy (24), Raschig (25), Kurtenacker und Kaufmann (26), Foerster und Vogel (27), Foerster und Centner (28), Bassett und Durrant (11), Kurtenacker und Czernotzky (15) (29), Weitz und Achterberg (30), Terres und Overdick (31), Kurtenacker und Ivanow (32), Kurtenacker und Matejka (33).

Auf den folgenden Seiten soll nun über die vorliegende Arbeit berichtet werden, die von den Reaktionen (1) und (2) handelt. Dabei sollen zunächst, um einen Ueberblick zu gewinnen, die Ergebnisse der Arbeit gebracht werden, dann Experimentelles und endlich Analysenmethoden.

B. Die Ergebnisse der Arbeit.

Die erste Versuchsreihe behandelte den Verfolg der Reaktion

$$3Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = 3Na_2SO_4 + 4S + H_2O \quad (1)$$

bei verschiedenen Temperaturen und nach verschiedenen Zeiten. In Tabelle 2 (siehe Teil C) und in den Schaubildern 1—5 sind die Resultate niedergelegt. Diese Schaubilder sollen keine exakten Kurven darstellen, aus denen Werte für beliebige Reaktionszeiten abgelesen werden können (dafür sind nicht genügend viele Punkte durch Versuche festgelegt), sondern sie sollen nur einen raschen Ueberblick gewähren.

Man ersieht daraus, daß bei 80° und einer eintägigen Versuchsdauer von den theoretisch zu erwartenden Werten beim Sulfat 96 Prozent und beim Schwefel 93 Prozent erreicht werden; von der eingebrachten Thiosulfatmenge wurden dabei 95 Prozent aufgebraucht. Die Erhöhung der Temperatur um 10°, auf 90°, bewirkte eine Steigerung der Ausbeute beim Sulfat auf 99 Prozent und beim Schwefel auf 96 Prozent; vom Thiosulfat wurden fast 97 Prozent aufgebraucht. Die Steigerung der Ausbeute geschah auf Kosten des Thiosulfats und der Polythionate, die bei 90° fast völlig verschwunden waren. Eine weitere Steigerung der Temperatur auf 100° hatte keinen nennenswerten Effekt mehr. Während die Schwefelausbeute unwesentlich stieg, fiel die Sulfatausbeute merkbar; der Thiosulfatverbrauch blieb derselbe. Bei kurzer Reaktionszeit allerdings wurde der Unterschied schon bedeutender. Hier wurde bei 100° in einer Stunde erreicht, was bei 90° in zwei Stunden erzielt wurde.

Die Resultate der Versuchsreihe zeigen, daß die Gleichung der Reaktion (1) nur die Summe von mehreren Teilreaktionen sein kann. Wenn das nicht der Fall wäre, so müßte die prozentuale Ausbeute an den einzelnen Reaktionsprodukten immer gleich sein, ganz unabhängig von der Temperatur. Eine Steigerung der Temperatur könnte dann wohl die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, aber das Verhältnis der Produkte müßte kon-

Schaubild 1

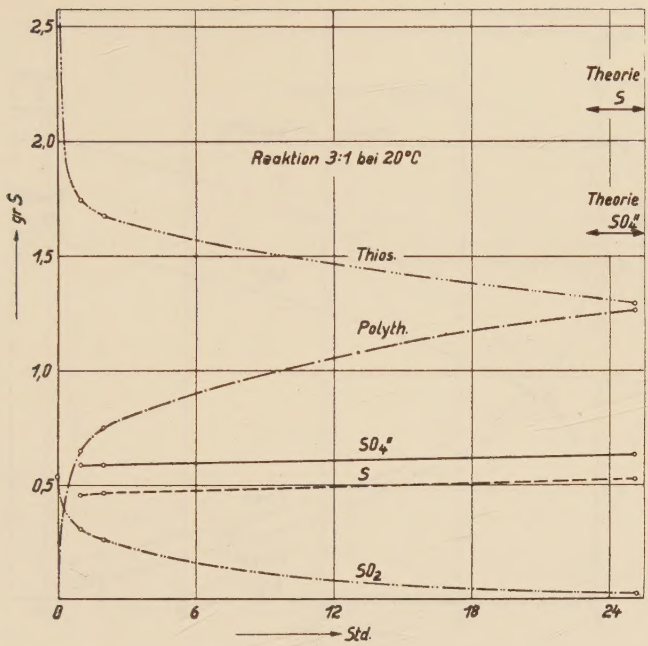


Schaubild 2

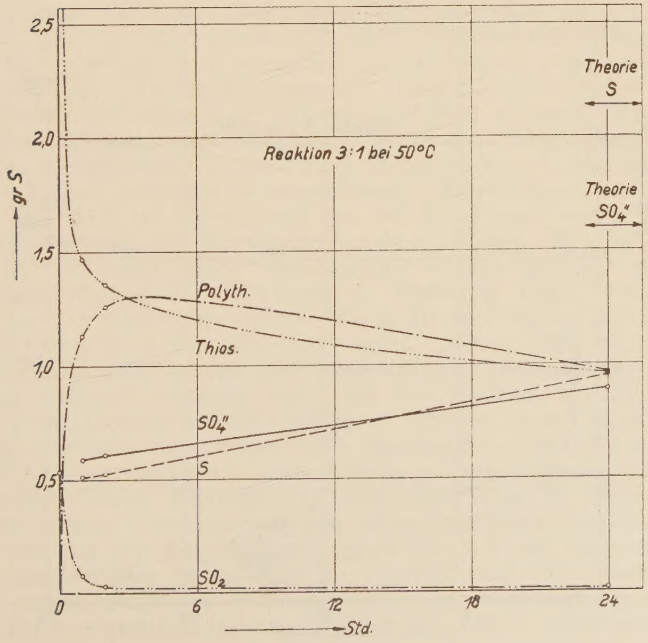


Schaubild 3

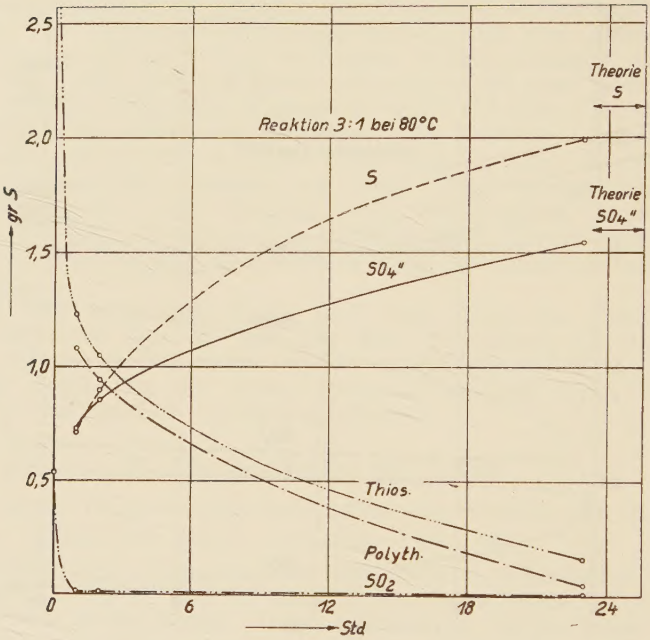


Schaubild 4

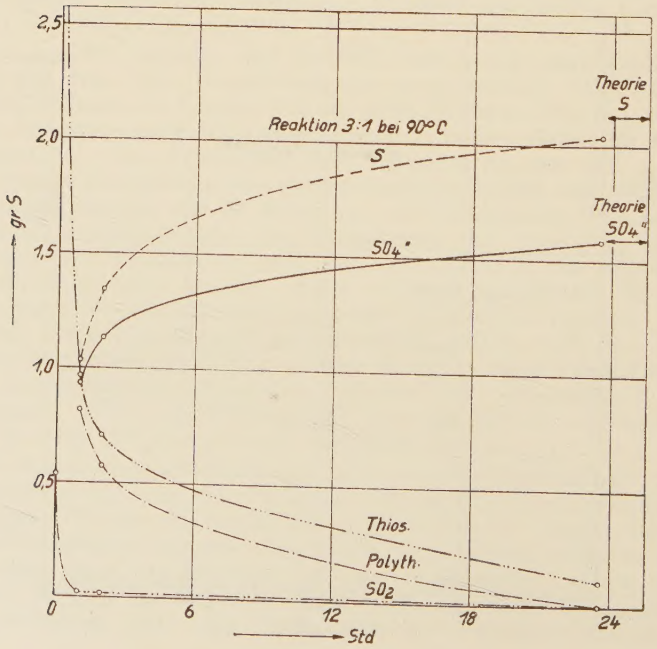
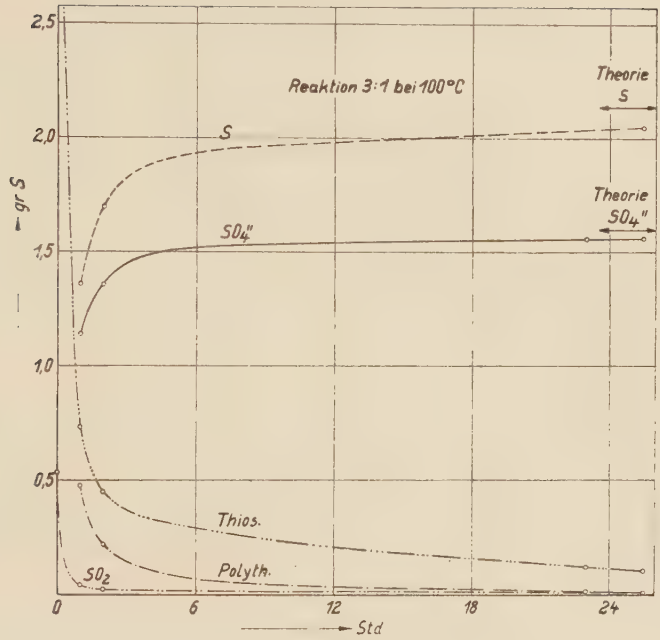


Schaubild 5



stant bleiben. Das ist aber ganz und garnicht der Fall. Die Ausbeute an Schwefel bleibt bei allen Temperaturen hinter der des Sulfats zurück und erreicht sie erst nach etwa eintägiger Reaktionsdauer. Dagegen sinkt der Thiosulfatgehalt der Lösung viel rascher, als Sulfat und Schwefel gebildet werden. Außerdem treten Polythionate und SO_2 auf, die in der Reaktionsgleichung (1) nicht vorkommen. Diese Erscheinungen lassen sich besonders schön bei den niederen Temperaturen überblicken und deuten darauf hin, daß der Kernpunkt der ganzen Frage in der Bildung und Umwandlung des Schwefeldioxyds zu suchen ist. In der Tat ist ja bei 20° noch nach einstündiger Versuchsdauer eine beträchtliche Menge SO_2 vorhanden, während nach der obigen Gleichung (1) überhaupt keine SO_2 auftreten sollte; bei höheren Temperaturen tritt sie allerdings stark zurück und macht sich erst wieder bei 100° etwas mehr bemerkbar. Auch die stark gelbe Färbung einiger Lösungen kann als ein Zeichen für das reichliche Vorhandensein von SO_2 gedeutet werden, wenn man sie auf das von Foerster und Vogel (27) beschriebene komplexe Anion $[S_2O_3 (SO_2)_x]$ zurückführt. Aus diesem gelben Komplex kann sich Polythionat durch Umlagerung innerhalb des Moleküls, ohne Mitwirkung von Thiosulfat, bilden, denn das letztere nimmt nicht stärker ab, als die Polythionate zunehmen. Diese zersetzen sich unter Abscheidung von Schwefel, Sulfat und SO_2, wobei eine (weiter unten erläuterte) Wechselwirkung von Polythionat und Thiosulfat von maßgebendem Einfluß ist. Diese Wechselwirkung

erhellt daraus, daß bei 80, 90 und 100° die Abnahme von Polythionat und Thiosulfat in fast gleichem Tempo erfolgt, wie die Schaubilder 3—5 deutlich erkennen lassen. Berücksichtigt man nun, daß nach Kurtenacker und Ivanow (32) in schwefligsaurer Lösung von Thiosulfat fast nur Tri- und Tetrathionat gebildet werden, diese nach Feld (1), Raschig (21), Kurtenacker und Mitarbeitern, Foerster und Mitarbeitern, Riesenfeld und Grünthal (16) und anderen endgültig in Sulfat, SO_2 und S zerfallen, so klärt sich der Reaktionsmechanismus auf. Die entstehende SO_2 kann dann mit weiterem Thiosulfat wieder Polythionate bilden, worauf das Spiel von neuem beginnt. Da nach Ansicht von Riesenfeld und Grünthal (16), Foerster und Vogel (27) und anderen bei der Zersetzung der Polythionate wieder Thiosulfat zurückgebildet wird, so erklärt sich damit auch die Tatsache, daß sich selbst in weitgehend zersetzten Reaktionslösungen immer noch kleine Mengen SO_2 und Thiosulfat vorfanden.

Bei niederen Temperaturen ist die Zersetzung der Polythionate noch von untergeordneter Bedeutung, was aus der sehr langsamen Zunahme der Sulfat- und Schwefelwerte hervorgeht (siehe Tabelle 2, Teil C, und Schaubilder 1—5), die sich ja in keiner Weise mit den beträchtlichen Veränderungen bei Polythionat, SO_2 und Thiosulfat messen können. Erst nach langer Reaktionsdauer bei 50°, und besonders bei 80, 90 und 100° steigen sie kräftig an.

Im Gegensatz zu der Tatsache, daß die Sulfat- und Schwefelwerte bei den niederen Temperaturen mit der Reaktionszeit nicht wesentlich größer werden, steht die Beobachtung, daß gewisse, verhältnismäßig hohe, Initialwerte bei beiden vorhanden sind. Sie betragen ⅓ des theoretischen Sulfatwertes und fast ¼ des theoretischen Schwefelwertes. Das legt ohne weiteres folgende Vermutung nahe.

Nach Zugabe der Säure entsteht zunächst eine der Säure äquivalente Menge Sulfat, nach der Reaktion

$$(NH_4)_2S_2O_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + H_2S_2O_3 \quad (7)$$

und die freie Thioschwefelsäure zerfällt weiter nach der Reaktion

$$H_2S_2O_3 = SO_2 + S + H_2O \quad (2)$$

Da in dem Reaktionssystem die dreifache Menge Thiosulfat vorhanden ist, als nach Gleichung (7) erforderlich, so muß das Gleichgewicht stark nach rechts verschoben werden. Im selben Sinne wirkt auch der Zerfall der Thioschwefelsäure, da dadurch immer eine Komponente aus dem System entfernt wird. Der Zerfall der Thioschwefelsäure wiederum wird beschleunigt durch die Anwesenheit unzersetzten Thiosulfats, das als Acceptor für das Zerfallsprodukt SO_2 dient, wobei der gelbe Komplex und daraus Polythionat entsteht.*)

*) Anmerkung: Die Richtigkeit dies. Ansichten wird dadurch gestützt, daß die Summe von verschwindendem Thiosulfat und SO_2 etwa gleich dem gebildeten Polythionat ist, wobei eine SO_2-Menge in die Rechnung eingeht, die der aus einem Mol Thiosulfat (bzw. $^1/_{10}$ Mol, der zu jedem Versuch benutzten Menge) nach (2) entstehenden entspricht. Eine Berechnung der Differenzen bei den ersten 5 Versuchen der Tabelle 2 läßt das erkennen.

In letzter Konsequenz reagiert so das entstehende Mol SO_2 mit den noch vorhandenen 2 Molen Thiosulfat nach

$$2\ (NH_4)_2\,S_2\,O_3 + SO_2 = 2\ (NH_4)_2\,SO_4 + 3\,S \quad (8)$$

Diese Reaktion ist wohl zuerst von Feld (1) erkannt worden. In seinem bekannten Verfahren wäscht Feld die Destillationsgase der Steinkohle, die NH_3 und H_2S enthalten, mit Polythionatlaugen. Dabei werden die Polythionate zu Thiosulfat reduziert, das dann von absichtlich dem Gase beigemischtem SO_2 (oder in einer besonderen Stufe) wieder zu Polythionaten oxydiert wird. So entsteht eine Endlauge, die Ammonthiosulfat, -trithionat und -tetrathionat enthält. Um daraus Ammonsulfat zu gewinnen, wird die Lauge mit SO_2 behandelt und dann verkocht, wobei die Polythionate in Sulfat, Schwefel und SO_2 zerfallen. Der Mechanismus des Verfahrens ist eingehend von Feld (1) und besonders von Raschig (21) untersucht worden.

Daß die Summenreaktion (8) wirklich bei den in dieser Versuchsreihe vorliegenden Konzentrationen und Bedingungen quantitativ zu verwirklichen ist, zeigte ein Versuch (siehe Teil C, Tabelle 3), in dem beim Kochpunkt der Thiosulfatlösung SO_2 eingeleitet wurde. Es wurden 100prozentige Ausbeuten an Schwefel und Sulfat erzielt. Thiosulfat und Polythionate waren in der Lösung nur noch in Spuren vorhanden.

Man kommt so also zu folgender Zerlegung der Reaktion (1), wobei (8) den Durchlauf der Polythionatstufe einschließt:

$$(NH_4)_2S_2O_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + H_2S_2O_3 \quad (7)$$
$$H_2S_2O_3 = SO_2 + S + H_2O \quad (2)$$
$$2(NH_4)_2S_2O_3 + SO_2 = 2(NH_4)_2SO_4 + 3\,S \quad (8)$$
$$\overline{3(NH_4)_2S_2O_3 + H_2SO_4 = 3(NH_4)_2SO_4 + 4\,S + H_2O} \quad (1)$$

Eine ähnliche Unterteilung der Reaktion (1) schlagen auch Foerster und Centner (28) in ihrer Arbeit über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf Polythionate vor. Bei ihrer Arbeitstemperatur von 55° kamen sie zwar nicht zum Reaktionsende, sahen aber das bereits citierte D.R.P. 295 859 als Bestätigung ihrer Ansichten an. Nach diesen Autoren ist das Trithionat die vermittelnde Substanz, die bei höheren Temperaturen glatt in Sulfat, SO_2 und Schwefel übergeht. Da von allen Polythionaten das Trithionat am leichtesten zerfällt und aus höheren Polythionaten (z. B. durch SO_2) entsteht, kann man sich dieser Ansicht wohl anschließen.

Uebrigens treten bei den Versuchen bei höheren Temperaturen und in dem Versuch zur Reaktion (8) geringe Mengen freier Säure auf. Sie können nur aus dem Zerfall von Polythionsäuren, wahrscheinlich der Trithionsäure, stammen, da sie mit der Reaktionszeit und der Temperatur zunehmen. Auch diese Beobachtung ist eine Stütze für meine Ansicht über den Reaktionsverlauf.

Aus den Ergebnissen dieser Versuchsreihe können nun folgende Schlüsse gezogen werden:

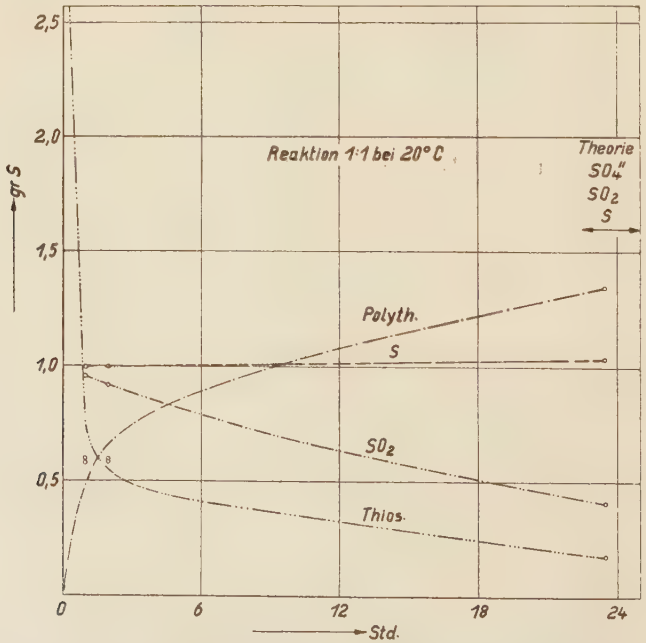
a) Die Reaktion (8) läßt sich quantitativ verwirklichen.
b) Dadurch ist die Unterteilung der Reaktion (1) in die Reaktionen (7), (2) und (8) bewiesen, vor allem, wenn man die bisherigen Ausführungen berücksichtigt.
c) Die Bildung der freien Säure in den Versuchen ist auf die Zersetzung von Polythionsäuren zurückzuführen.

d) Die Tatsache, daß in den Versuchen zur Reaktion (1) nie 100prozentige Ausbeuten an Schwefel oder Sulfat erzielt wurden, muß darauf zurückgeführt werden, daß die nach Reaktion (2) zu erwartende Menge SO_2 nie ganz gebildet wurde, bzw. aus dem Reaktionsgefäß entwich, was natürlich ein verringertes Ausbringen an Sulfat und Schwefel nach sich ziehen mußte. Entsprechend konnte auch das Thiosulfat nie restlos zersetzt werden; es blieben immer 3—5 Prozent unzersetzt zurück.

Es erhebt sich nun die Frage, wie die Reaktion (1) zu leiten ist, um die bestmöglichen Resultate zu erzielen. Aus dem bisher Gesagten ergibt sich die Hauptforderung, die primär gebildete SO_2 im Reaktionsgefäß zu halten, da durch sie ja zwei Drittel des Thiosulfats in Sulfat und Schwefel überführt werden. Es muß ferner der SO_2 Gelegenheit geboten werden, sich mit dem Thiosulfat zu vereinigen, damit der Zerfall der Thioschwefelsäure durch das Verschwinden des einen Zerfallsproduktes beschleunigt wird. Daraus ergibt sich als zweckmäßigste Arbeitsweise die folgende.

Die Thiosulfatlösung wird auf ungefähr 80° *) gehalten, und die Säure langsam zugetropft; dabei wird das Reaktionsgefäß verschlossen gehalten, damit keine SO_2 entweichen kann. Wenn nötig, kann die Säure auf die gleiche Temperatur vorgewärmt werden. Ein geringer Säureüberschuß läßt, wie die Praxis*) gezeigt hat, die Reaktion nach Anheizen auf 90—100° in 8—10 Stunden zu mindestens 99 Prozent verlaufen.

Schaubild 6



*) Anmerkung: Die Gesellschaft für Kohlentechnik läßt die Säure bei 60—70° unter Verwendung eines geringen Säureüberschusses zufließen und hält die Lösung dann 8—10 Stunden lang auf 90—100°. (Ber. d. Ges. f. Kohlentechnik, Band III, 5. Heft, z. Zt. im Druck.)

Schaubild 7

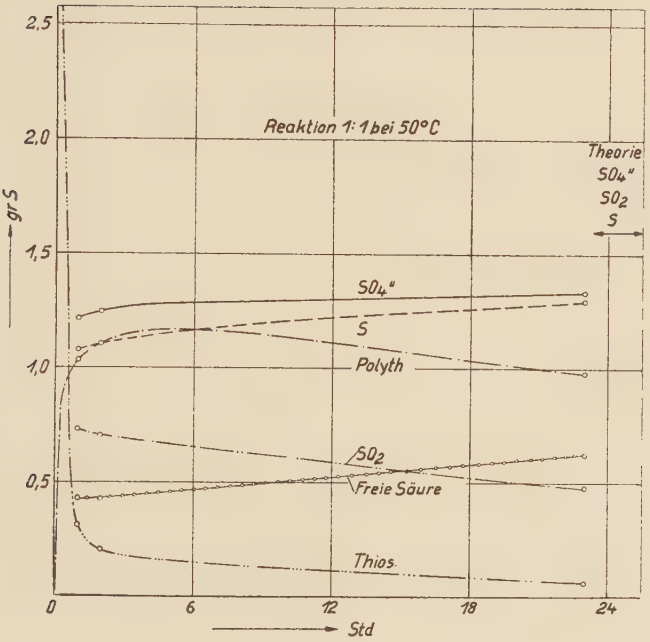


Schaubild 8

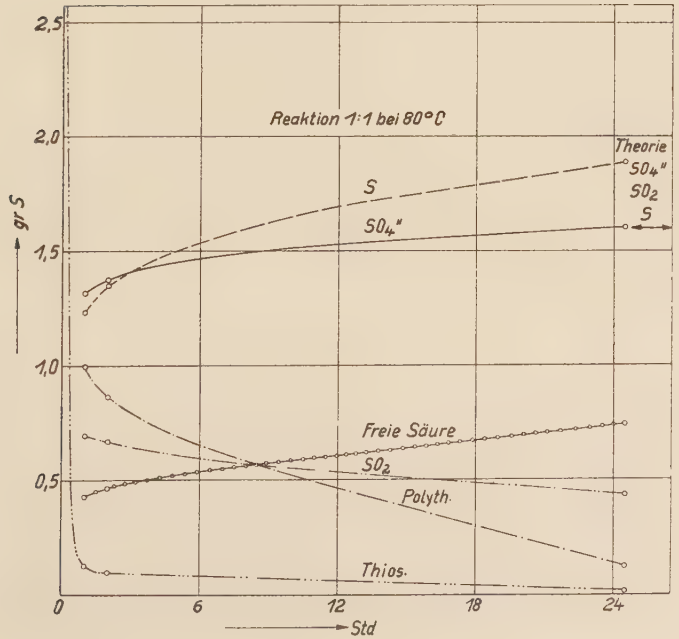


Schaubild 9

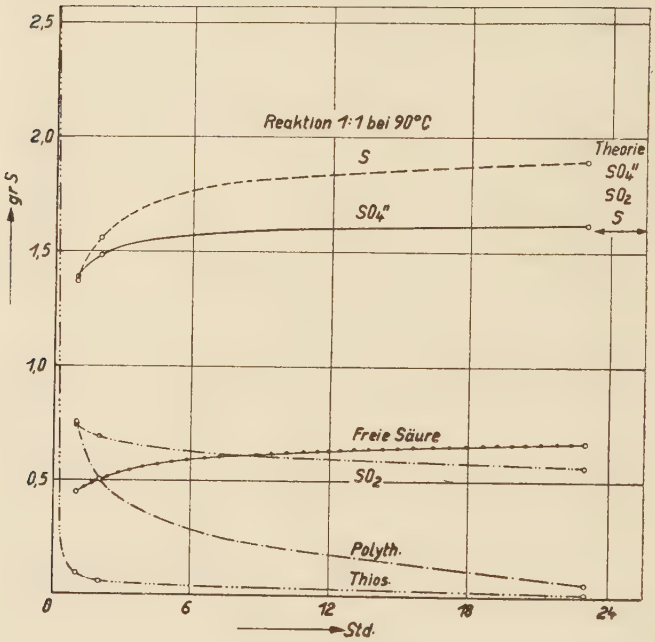
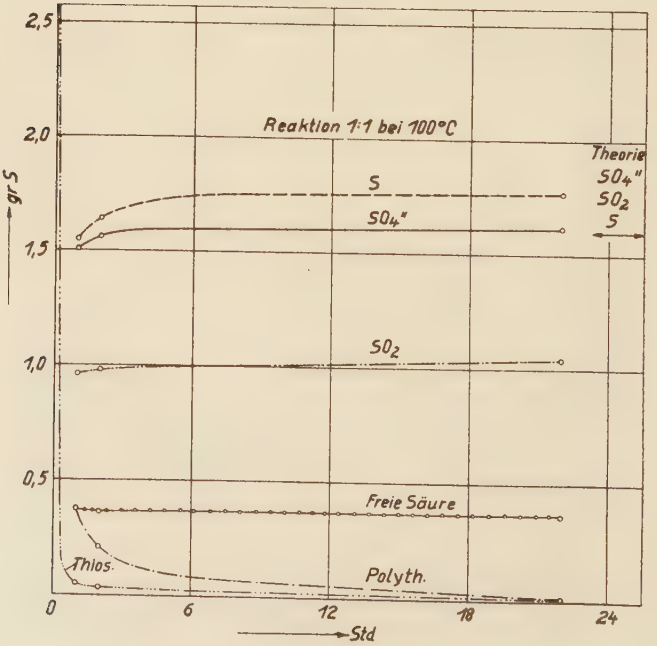


Schaubild 10



In einer parallelen Versuchsreihe sollte der Reaktionsverlauf bei Verwendung äquivalenter Mengen Thiosulfat und Säure untersucht werden. Die Versuche wurden in derselben Weise durchgeführt, wie die in der ersten Reihe; die Resultate sind in Tabelle 5 (siehe Teil C) und in den Schaubildern 6—10 niedergelegt.

Ganz allgemein ist zu sagen, daß theoretische Werte nur beim Sulfat, aber nie beim Schwefel oder bei der SO_2 erreicht wurden. Das Thiosulfat wurde rascher und vollständiger zersetzt, als bei der Reaktion (1), die (sich auch hier bildenden) Polythionate etwas rascher, aber weniger vollständig. Der theoretische Wert für Sulfat wurde erstmalig nach eintägiger Reaktionsdauer bei 80° beobachtet. In diesem Versuch war aber die Schwefelausbeute bereits fast 120 Prozent der Theorie, während die SO_2 nur 27 Prozent der Theorie betrug. Die Steigerung der Temperatur auf 90° erhöhte die Ausbeuten um ein Geringes. Bei 100° und eintägiger Versuchsdauer blieb der Sulfatwert konstant, während der Schwefelwert abfiel, und der SO_2-Wert sich verdoppelte. Ueberhaupt ist die Menge der SO_2 das beste Kriterium für den Verlauf der Reaktion. Würde die SO_2-Bildung nur nach Gleichung (2) verlaufen, so müßten die SO_2-Ausbeuten mit der Reaktionszeit ansteigen. Dieses wurde aber nur in den Versuchen bei 100° beobachtet, wo ja auch die höchsten SO_2-Ausbeuten erzielt wurden. Die Tatsache, daß die Schwefelwerte zum Teil weit über 100 Prozent lagen, läßt darauf schließen, daß neben der Reaktion (2) eine andere nebenherlief, die größere S-Ausbeuten ergibt. Eine solche ist die Reaktion (8).

Man muß daher annehmen, daß zunächst das Thiosulfat nach der Reaktion (7) umgesetzt wird, daß aber die Umsetzung nicht vollständig verläuft, weil bald ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, der nicht wie bei der Reaktion (1) gestört wird durch einen großen Ueberschuß einer Komponente der linken Seite und einen Acceptor für die entstehende SO_2. Bei der Reaktion (1) war dreimal so viel Thiosulfat vorhanden, als nötig war, und die durch Zerfall der Thioschwefelsäure entstehende SO_2 konnte von Thiosulfat aufgenommen werden. Hier werden Thiosulfat und Säure in äquivalenten Mengen verwandt, und es ist nicht genügend Thiosulfat vorhanden, um die nach Reaktion (2) entstehende SO_2 aufzunehmen. Die SO_2 verbleibt in der Lösung und wirkt so dem Zerfall entgegen. Deshalb bleibt die Umsetzung unvollständig, und es wird im Anfang auch nicht die theoretische Menge Sulfat gebildet (korrigierte Sulfatwerte, nach Abzug der freien Säure).

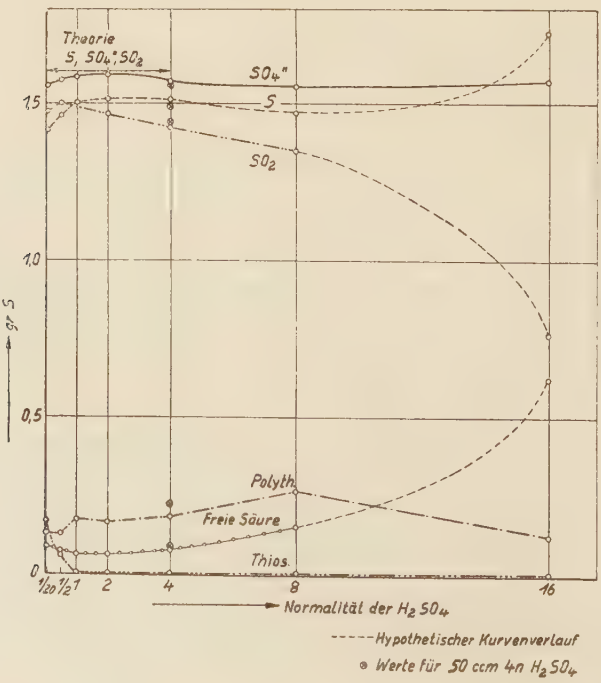
Bei höheren Temperaturen werden die Ausbeuten von Schwefel und Sulfat vervollständigt, teils aus der Reaktion (2) und teils aus der Reaktion (1). Solange genügend Thiosulfat (oder Thioschwefelsäure) und SO_2 vorhanden sind, wird nach beiden Reaktionen Sulfat und Schwefel gebildet. So kommt es, daß die Schwefelwerte über 100 Prozent hinausgehen. Wird aber viel SO_2 gasförmig in die Vorlage übergetrieben, und das ist bei 100° der Fall, so geht die Reaktion (1) wegen Mangel an SO_2 zurück, und die Schwefelausbeute erreicht auch nicht den bei 90° erreichten Höchstwert.

Daß das Thiosulfat in diesen Versuchen so rasch und vollständig zersetzt wurde, ist leicht erklärlich. Es unterlag eben beiden Reaktionen: was nicht über den Umweg der Polythionate zersetzt wurde, zerfiel direkt über Thioschwefelsäure. Die Polythionate zerfielen weniger vollständig, als in den Versuchen zur Reaktion (1), wohl weil hier das den Zerfall begünstigende (als Acceptor dienende) überschüssige Thiosulfat fehlte.

Die sehr erhebliche Menge an freier Säure, die in allen Versuchen auftritt, ist zum Teil nicht an der Reaktion beteiligte, zum Teil aber aus Polythionsäuren abgespaltene Schwefelsäure, wie der Anstieg der Werte mit der Reaktionszeit beweist. Daß Nebenreaktionen (z. B. Reaktion 3) nur in ganz untergeordnetem Maße beteiligt waren, geht aus der nächsten Versuchsreihe hervor.

Was die theoretisch zu erwartende SO_2-Menge anbetrifft, so konnte sie unter den Versuchsbedingungen garnicht erreicht werden, da sie ja teilweise zur Polytionatbildung verbraucht wurde. Die höchsten Ausbeuten wurden erzielt unter den Bedingungen, die für eine schnelle Fortführung der SO_2 aus der Lösung am günstigsten waren, also bei 90 und 100°. Wären die Versuche so gemacht worden, daß die aus dem Zerfall der Thioschwefelsäure herrührende SO_2 sofort aus der Lösung entfernt worden wäre, ehe sie Gelegenheit gehabt hätte, mit Thiosulfat Polythionate zu bilden, so wäre eine theoretische Ausbeute schon zu erwarten gewesen. Auf Grund dieser Erkenntnis wurden neue Versuche gemacht, die diesem Prinzip Rechnung trugen.

Schaubild 11



In die siedende Schwefelsäure wurde Thiosulfat langsam eingetropft, während ein durch die Säure geleiteter Stickstoffstrom die gebildete SO_2 rasch fortführte (genauere Angaben siehe Teil C). Die Resultate sind in Tabelle 7 (siehe Teil C) und im Schaubild 11 enthalten. Sie lehren, daß das Ziel dieser Versuchsreihe, die Reaktion (2) zu 100 Prozent verlaufen zu lassen, nicht erreicht wurde, trotzdem doch für eine rasche Fortführung der SO_2 aus der Lösung Sorge getragen war. Bestenfalls wurde eine SO_2-Ausbeute von 94 Prozent erzielt, und zwar bei größter Verdünnung der Reaktionsteilnehmer. Wahrscheinlich wäre eine quantitative Ausbeute erzielt worden, wenn das Thiosulfat noch langsamer eingetropft worden wäre. Als Beweis dafür ist anzusehen, daß SO_2 nur in den verdünnten Reaktionslösungen gefunden wurde, desgleichen Thiosulfat. Ferner spricht die Abnahme der freien Säure dafür; sie nimmt ab bis auf einen Minimalwert und steigt dann langsam wieder an. Die Abnahme ist nur so zu erklären, daß in den starken Verdünnungen der Umsatz mit Thiosulfat (und der Zerfall freier Thioschwefelsäure) sehr langsam verläuft. Auch der verhältnismäßig steile Anstieg der Anfänge der SO_2, SO_4'' und S-Kurven spricht für diese Annahme. Daß in verdünnter (und nur schwach saurer) Lösung die Reaktionen (2) wirklich fast quantitativ verlaufen muß, geht auch aus den Versuchen zur Reaktion (1) hervor, bei denen nahezu quantitative Ausbeuten erzielt wurden. Das ist aber nur möglich, wenn Reaktion (2) die für (8) nötige SO_2 liefert.

Steigt hingegen die Konzentration und der Ueberschuß der Säure, so ändert sich das Bild vollkommen. Obwohl die Bedingungen für eine rasche Fortführung der SO_2 dadurch günstiger werden (höhere Siedepunkte, geringere Löslichkeit von SO_2), verläuft doch die Reaktion weniger quantitativ. Die Schwefelausbeute fällt langsam, um dann scharf anzusteigen; die SO_2 sinkt erst langsam, dann rapide ab, bis auf den niedrigen Wert von 48 Prozent; die freie Säure steigt dauernd kräftig an.

Die Entstehung der Polythionate vermag hierüber keine Auskunft zu geben, denn die Polythionate schließen sich weder der Auf- noch der Abwärtsbewegung der anderen Kurven an. Sie erreichen bei Normalität 8 ihren Höhepunkt und fallen dann wieder auf ihren Ausgangswert zurück.

Nun entstehen aber bei der Reaktion (2) Wasserstoffpersulfide und H_2S (siehe Teil C), und das legt die Vermutung nahe, daß Reaktionen nebenherlaufen, die H_2S liefern, der dann mit der normal entstandenen SO_2 reagiert. Die H_2S liefernden Reaktionen müßten mit steigender Säurekonzentration in den Vordergrund treten. Da ja immer ein Ueberschuß von SO_2 vorhanden ist, würden die beiden Gase vorwiegend nach der Gleichung (Raschig (34))

$$SO_2 + H_2S = SO + S + H_2O \quad (9)$$

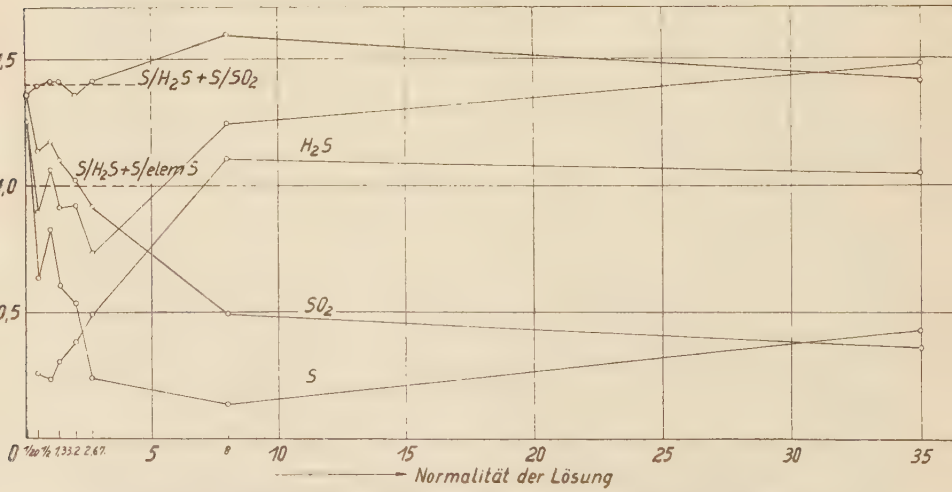
miteinander reagieren. Dabei würden dann Polythionsäuren gebildet, die bei der hohen Temperatur in S, H_2SO_4 und SO_2 zerfallen. Eine solche Auffassung würde zwanglos erklären, warum in der Versuchsreihe mit steigender Säurekonzentration die SO_2 stark abnimmt, dagegen der elementare Schwefel und die freie Säure zunehmen. Daß die Polythionate bei der höchsten benutzten

Säurekonzentration wieder abnehmen, ist leicht auf den sehr hohen Siedepunkt der 16n-H_2SO_4 zurückzuführen. Eins ihrer Bruchstücke, die freie Säure, steigt ja mit der Säurekonzentration an, was beweist, daß die Polythionate gebildet wurden.

Die Mutmaßung, daß der beobachtete unvollständige Reaktionsablauf ein Spezifikum von Ammonthiosulfat oder H_2SO_4 sei, erwies sich als nicht richtig, als Parallelversuche mit Natrium- und Bariumthiosulfat und mit Phosphorsäure ganz ähnliche Resultate ergaben (Tabelle 7 A Teil C). Auch bei diesen Versuchen wurde Wasserstoffpersulfid beobachtet (beim Bariumsalz wurde das allerdings nur aus dem geschmolzenen Schwefel geschlossen).

In einer Reihe weiterer Untersuchungen wurde dann der Versuch gemacht, den sich (hypothetisch) als Zwischenprodukt bildenden H_2S abzufangen. Der erste Gedanke war natürlich, das immer anfallende Persulfid-haltige Oel zu isolieren und seinen H_2S-Gehalt zu bestimmen. Die Analysen ergaben einen so geringen Gehalt, daß dieser Weg bald verlassen wurde (Genaueres Teil C). Es ist nicht verwunderlich, daß so wenig H_2S in dem Oel gefunden wurde. Wenn man bedenkt, daß es sich zunächst als Emulsion bildet, und daß das Wasserstoffpersulfid sehr empfindlich gegen SO_2 sein muß, so ist verständlich, daß das nach 10 bis 20 Minuten endlich sich abscheidende Oel nicht mehr unverändert sein kann.

Schaubild 12



Nach manchen vergeblichen Versuchen wurde endlich, vor dem Thiosulfat-Zusatz, der H_2SO_3 arsenige Säure zugesetzt, um sich bildenden H_2S als As_2S_3 abzufangen. Arsenige Säure schien das geeignete Mittel zu sein, obwohl Salzer (35), Raschig (36), Gutmann und Weinland (37) festgestellt haben, daß Natriumarsenit nicht ohne Einwirkung auf Thiosulfat ist. Da ich aber immer in stark saurer Lösung arbeitete, die die Bildung von Arsensulfosäuren ausschloß, glaubte ich, Arsen doch anwenden zu können. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 9 (Teil C) und Schaubild 12 enthalten. Obwohl manche Versuche leidlich überein-

stimmen, zeigen andere doch erhebliche Abweichungen. Hierzu kommt ein offenbarer Einfluß der Arsenmenge.

Nimmt man indessen die Mittel der einzelnen Gruppen, unter Fortlassung der unter anormalen Bedingungen gemachten Versuche 76, 73, 100 und 102, so sieht man, daß die Arsensulfidwerte mit der Säurekonzentration stark ansteigen. Es gestattet dies einen Vergleich mit dem Abfall der SO_2 in der vorigen Serie, wobei besonders zu beachten ist, daß in Versuch 103, also in verdünntester Lösung, keine Spur von Arsensulfid gebildet wurde. Das steht in völligem Einklang mit der entwickelten Anschauung, nach der in verdünnten Lösungen wenig oder gar kein H_2S auftreten soll, wenn nicht, wie bei Colson, gleichzeitig mit außerordentlich hohem Säureüberschuß gearbeitet wird.

Die Ausbeuten an elementarem Schwefel und SO_2 fallen mit steigender Säurekonzentration, was ebenfalls nach der Arbeitshypothese der Fall sein müßte. Interessant ist hier wiederum Versuch 103. Sowohl der Wert für Schwefel, als auch der für SO_2, liegt dicht bei den entsprechenden Werten des Versuchs ohne Arsenzusatz (No. 104). Die kürzere Reaktionszeit von 2 (gegen 3) Stunden erklärt die etwas niedrigeren Zahlen.

Bemerkenswert ist noch die Tatsache, daß die Summe von Arsensulfid-Schwefel und elementarem Schwefel in vielen Fällen um 1,0 liegt. Woher diese auffällige Konstanz rührt, ist noch ungeklärt. Aber auch sie steht nicht im Widerspruch mit der Arbeitshypothese, denn wenn mit steigenden H_2S-Ausbeuten (nicht wieder mit SO_2 umgesetzt) die Schwefelwerte fallen, so kann die Summe beider sehr wohl eine Konstante sein. Desgleichen zeigt die Summe von Arsensulfid-Schwefel und SO_2-Schwefel eine merkwürdige Konstanz. In fast allen Fällen liegt sie um 1,4. Auch diese Tatsache steht nicht im Widerspruch mit der Arbeitshypothese, denn eine Erhöhung der H_2S-Ausbeute kann nur auf Kosten der SO_2 erfolgen.

Im Großen und Ganzen kann man also die gerade behandelte Versuchsreihe als Stütze meiner Anschauung werten, denn die H_2S-Ausbeuten zeigen dieselbe Richtung, wie die abfallenden SO_2-Ausbeuten der letzten Versuchsreihe, aber sie gestatten nicht eine Summierung von SO_2 und H_2S zu dem theoretisch zu erwartenden halben Thiosulfatschwefel-Wert. Ob Thiosulfat doch in saurer Lösung mit arseniger Säure reagiert, oder ob weitere Reaktionen (Polythionatzerfall?) das Bild verwischen, konnte in dieser Arbeit nicht entschieden werden.*)

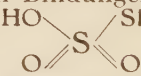
*) Anmerkung: Weitere Versuche wurden gemacht, die in der Reaktion gebildete SO_2 abzufangen und dadurch H_2S direkt zu bestimmen. Zu dem Zweck wurden dem Thiosulfat vor der Zersetzung Aldehyde, besonders Formaldehyd, zugesetzt. Leider wurde die Zersetzung dadurch in völlig andere Bahnen gelenkt: es wurde kein Schwefel ausgeschieden, und es war in der Kälte weder SO_2 noch H_2S festzustellen. Nur beim Kochen wurden H_2S und organische S-Verbindungen entwickelt. Nach einer Angabe von Meyer-Jacobson (Lehrb. d. Org. Ch., I. Band, 1. Teil, S. 707 [1907]) bildet sich auf diese Weise Formaldehydthioschwefelsäure $CH_2\begin{matrix}OH\\S_2O_3H\end{matrix}$, die in saurer Lösung beständig ist. Das weitere Studium dieses interessanten Kapitels der Thiosulfatzersetzung dürfte von größtem Wert sein.

In den bisher besprochenen Versuchen zur Reaktion (2) nimmt der Schwefelwasserstoff eine Schlüsselstellung ein. Mit ihm ist das Auftreten von Waserstoffpersulfid und freier Schwefelsäure eng verbunden.

Wollte man die Reaktion (3) zur Erklärung heranziehen, so wäre zwar die freie Säure verständlich, aber für das Wasserstoffpersulfid müßte man dann eine Bildung aus H_2S und S annehmen. Außerdem aber steht der Reaktion (3) entgegen, daß die verschiedensten Autoren, z. B. Kurtenacker und Czernotzky (29) in bei Zimmertemperatur frisch angesäuerten Thiosulfatlösungen nie Schwefelsäure beobachtet haben. Auch eine Reaktion

$$2\,H_2S_2O_3 = H_2S_2 + [H_2S_2O_6] = H_2S + S + H_2SO_4 + SO_2 \quad (10)$$

die alle Erscheinungen am besten erklären würde, ist nur mit Vorsicht in Betracht zu ziehen. Zwar stünde einer intermediären Bildung von Dithionsäure nichts im Wege, denn ihre Bruchstücke H_2SO_4 und SO_2 werden ja gefaßt, aber derselbe Einwand, wie bei (3) gilt auch bei (10): H_2SO_4 ist in mit H Cl frisch angesäuerten Thiosulfatlösungen nicht beobachtet worden. Aus denselben Gründen hat auch O. von Deines die Reaktion (10) abgelehnt, und er gibt auch an, daß Dithionsäure nicht gefunden worden sei.

Würde indessen in besonderen Untersuchungen, vor allem bei Zimmertemperatur, Dithionsäure festgestellt werden, so würde die Reaktion (10) als die beste Erklärungsmöglichkeit in den Vordergrund treten. Vorläufig aber bleibt nur übrig anzunehmen, daß Wasserstoffpersulfid (und dadurch H_2S) durch Reduktion entstanden ist. Als Reduktionsmittel kommt in erster Linie die von den meisten Forschern beim Thiosulfatzerfall intermediär angenommene Sulfoxylsäure in Frage, eine Annahme, die auch schon von O. von Deines (17) gemacht wurde. Nach diesem Forscher wird dabei SO_2 reduziert. Ich möchte aus Gründen der Einfachheit annehmen, daß Thioschwefelsäure selbst reduziert wird, weil alle im Persulfid vorkommenden Bindungen bereits in der Thioschwefelsäure vorgebildet sind:  . Aus dem Persulfid wird (besonders bei höherer Temperatur) H_2S abgespalten. Dieser reagiert dann mit der, aus normaler Zerfallsreaktion stammenden, SO_2 unter Bildung von Polythionsäuren. Durch Zerfall dieser Polythionsäuren in H_2SO_4, S und SO_2 wird die immer gefundene freie Schwefelsäure gebildet.

So stellt sich der Ablauf der Reaktion (2) folgendermaßen dar.

In verdünnter Lösung und möglichst geringer $H^{\cdot}$-Konzentration kann sie nahezu quantitativ verlaufen. Ist ein Acceptor für die sich bildende SO_2 vorhanden, wie bei Ausführung der Reaktion (1), so tut sie das auch, wie aus dem nahezu quantitativen Ablauf von (1) geschlossen werden kann. Ist kein Acceptor vorhanden, so wird man die quantitative Zersetzung nach (2) nur erreichen können, wenn das Thiosulfat, über einen sehr großen Zeitraum verteilt, zur Säure gefügt und die sich bildende SO_2 schnellstens durch einen Gasstrom fortgeführt wird. Bei meinen Versuchen habe ich dieses Resultat nie erreichen können, sondern es kam stets zur Bildung von Polythionsäuren. Steigende Säure-

konzentration verstärkt eine Nebenreaktion, bei der aus Thioschwefelsäure durch Reduktion (vielleicht mittels Sulfoxylsäure) Wasserstoffpersulfid und weiterhin H_2S entsteht. Durch Wechselwirkung von H_2S und SO_2 entstehen Polythionsäuren, die bei der hohen Temperatur in H_2SO_4, S und SO_2 zerfallen. So kommt es, daß mit steigenden Säurekonzentrationen die Ausbeuten an SO_2 sinken, und die an H_2SO_4 und S steigen.

Viele Versuche (siehe Teil C), das Wasserstoffpersulfid quantitativ zu fassen und zu bestimmen, schlugen fehl. Aber seine Existenz in dem „flüssigen Schwefel", der sich bei der Reaktion (2) immer abschied, wurde durch verschiedene Reaktionen bewiesen. Dabei wurde eine neue Erkennungsreaktion für Waserstoffpersulfide aufgefunden. Sie besteht darin, daß man zu dem vermutlichen Persulfid (oder dessen Lösung in CS_2) einen Tropfen Chinolin, Pyridin, oder eine Lösung von Brucin in CS_2 gibt, worauf stürmische Zersetzung in Schwefel und H_2S erfolgt.

Bei den in dieser Arbeit vorgekommenen Sulfatanalysen, die in Gegenwart von Formaldehyd gemacht wurden, fiel das Bariumsulfat in einer neuen, seidenglänzenden, sehr voluminösen Form aus. Röntgenographische Untersuchungen zeigten, daß es dieselbe Kristallform hatte, wie normal gefälltes $BaSO_4$. Für die abnorme Erscheinungsform wurde daher angenommen, daß sich die Kristalle, gleichmäßig gerichtet, zu Aggregaten vereinigt haben.

C) Experimentelles.

1. Die Zersetzung von Ammonthiosulfat nach der Reaktion (1), gemäß der Gleichung $3(NH_4)_2S_2O_3+H_2SO_4=3(NH_4)_2SO_4+4S+H_2O$.

Zum Studium der Zersetzung von Ammonthiosulfat mit Schwefelsäure nach der Reaktion (1) wurde zunächst die Abhängigkeit von Temperatur und Zeit beobachtet, und zwar wurde bei 20, 50, 80, 90 und 100° und mit Reaktionszeiten von 1, 2 und gegen 24 Stunden gearbeitet. Bei den Temperaturen 20—90° wurden die Versuche in einem Thermostaten angesetzt, der mit Rührer, Kühlschlange und Quecksilber-Thermoregulator versehen war. Die Temperatur konnte bis auf eine Maximalabweichung von $\pm 0{,}5°$ konstant gehalten werden; gewöhnlich betrug die Abweichung sogar nur $\pm 0{,}1°$. Die Kühlschlange wurde normalerweise nur bei 20° gebraucht, wo sie dauernd im Betrieb war, während sie bei höherer Temperatur nur zum raschen Temperaturausgleich in Notfällen benutzt wurde. Um die bei höheren Temperaturen so lästige Verdampfung des Wassers auf ein Mindestmaß herabzudrücken, wurde eine mehrere cm dicke Schicht von Ceresin auf das Wasser gegossen. So konnte der Thermostat noch bei 90° bequem benutzt werden, ohne daß zu häufig Wasser nachgefüllt werden mußte.

Die Versuche bei 100° wurden so ausgeführt, daß die Reaktionskolben ganz im Dampfraum eines lebhaft siedenden Wasserbades hingen, so daß nur ein Teil des Halses und der Stopfen herausragten.

In den ersten Versuchen wurden Thiosulfat und Säure in einem 200 ccm Erlenmeyer Kolben zusammengegeben, der Kolben rasch verschlossen und sich selbst überlassen (App. 1 in Tab. 1). Bald aber wurde zu einem 500 ccm Rundkolben übergegangen, der einen Tropftrichter, ein Gasableitungsrohr mit Hahn und ein bis auf den Boden reichendes Thermometer trug (App. 2 in Tabelle 1). Das übergehende Gas wurde in eingestellter NaOH aufgefangen. Die Apparatur (3 in Tabelle 1) für die Versuche bei 100° wurde noch etwas geändert; Tropftrichter und Glashahn im Stopfen wurden beibehalten, nur wurde der Glashahn nicht mehr zum Ableiten der Gase, sondern als Gaseinleitungsrohr benutzt. Das Thermometer dagegen wurde durch ein mit Kühlerschweinchen versehenes Ableitungsrohr ersetzt, das mit der Vorlage durch einen Glashahn verbunden war. Der Kühler verhinderte, daß die abziehenden Gase größere Wassermengen mitrissen und so die Konzentrationen im Kolben änderten.

Sehr bald wurde die bei tiefen Reaktionstemperaturen verhältnismäßig hohe SO_2-Konzentration der Reaktionslösungen als störend empfunden, da beim Arbeiten Verluste unvermeidlich waren. Wenn sie auch nicht bedeutend gewesen sein mögen, so wurden sie doch dadurch zu verhindern gesucht, daß die im verschlossenen Kolben*) abgekühlte Reaktionslösung durch Ueberleiten von Stickstoff möglichst weitgehend von SO_2 befreit wurde. Die SO_2 wurde natürlich in der NaOH-Vorlage aufgefangen. Die Abkühlung der Lösung nach dem Versuch mußte geschehen, um einen weiteren Ablauf der Reaktion auf ein Mindestmaß zu beschränken, da ja die Reaktion in ihrem zeitlichen Verlauf studiert wurde. Bei 20° mußte allerdings ein Weitergehen der Reaktion während der Aufarbeitung der Versuche in Kauf genommen werden, aber, wie ein Blick auf Schaubild 1 zeigt, konnten größere Fehler dadurch nicht entstehen.

Bei den Versuchen bei 20 und 50° wurde die Verbindung zur NaOH-Vorlage dauernd offen gelassen. Aber bei dem 24stündigen Versuch bei 50°, und bei denen bei 80 und 90° wurde der Hahn geschlossen, sobald sich im Reaktionskolben Unterdruck einstellte, und durch die Vorlage Luft angesogen wurde, was meist nach 10 Minuten der Fall war. Hierdurch sollten unnötige Konzentrationsverschiebungen durch aus dem Kolben verdampfendes Wasser vermieden werden. Der Unterdruck in den Reaktionskolben ist auf den Verbrauch der anfänglich in den Gasraum tretenden SO_2 durch restliches Thiosulfat zurückzuführen. Der Verbindungshahn wurde gelegentlich für Sekunden geöffnet, um einen Druckausgleich zu ermöglichen. Bei den 100°-Versuchen blieb der Hahn offen, da die entbundenen Gase gekühlt wurden. Im übrigen war bei diesen letzteren Versuchen nach 10—20 Minuten weder größerer Ueber- noch Unterdruck zu bemerken.

Zu allen Versuchen dieser Reihe wurde eine 2-molare Ammonthiosulfatlösung und eine ¾-molare Schwefelsäure benutzt. Auf diese Weise wurde das Molenverhältnis 3:1 immer gewahrt. Ein typischer Versuch verlief wie folgt:

*) Anmerkung: Beim Abkühlen wurde die Vorlage entfernt und der Abschlußhahn geöffnet, um Luft eintreten zu lassen.

Der Reaktionskolben wurde mit 25 ccm 2m Thiosulfatlösung beschickt, in den Thermostaten gehängt und mit der NaOH-Vorlage verbunden. Sobald die Temperatur im Kolben sich der des Thermostaten angeglichen hatte (meist blieb sie 1—2° darunter), wurde aus dem Tropftrichter 25 ccm ⅔ m Schwefelsäure auf einmal zugefügt, wenn nötig, unter leichtem Druck. Die Säure wurde in den 100°-Versuchen erst zugegeben, sobald durch die Vorlage keine Luftblasen mehr entwichen, also angenommen werden konnte, daß der Kolbeninhalt die Temperatur des Dampfbades angenommen hatte. Die Mischung wurde dann der Reaktion überlassen für 1, 2 oder 24 Stunden. Nach Ablauf der Zeit wurde der Glashahn zum Kolben geschlossen, die Verbindung mit der Vorlage gelöst, rasch auf 20° abgekühlt, dann wieder an die Vorlage angeschlossen und 10—15 Minuten durch den Tropftrichter Stickstoff eingeleitet, und damit der Gasraum ausgespült. Der Stickstoff wurde nicht durch die Lösung geleitet. Danach wurde die Reaktionslösung von dem ausgeschiedenen S in einen Meßkolben abgegossen, der S mehrere Male mit Wasser gewaschen und alle Teile der Apparatur abgespült; die Waschwässer wurden im Meßkolben mit der Reaktionslösung vereinigt. Der Tropftrichter wurde gesondert gespült, und durch Titration mit 1n NaOH die der Reaktion nicht zugeführte Säuremenge bestimmt. Der Meßkolben wurde bis zur Marke aufgefüllt und gelegentlich umgeschwenkt, um den übergeschwommenen S zum Niedersinken zu bringen. Sobald die Lösung frei von groben Schwefelteilchen war, wurde sie analysiert. Im Anfang der Versuchsreihe wurden nur SO_2, Thiosulfat, Sulfat und elementarer Schwefel bestimmt, und aus der Differenz gegen den eingebrachten Schwefel die Polythionate berechnet. Bald aber wurden SO_2 in Lösung, SO_2 als Gas, Thiosulfat, Sulfat, Gesamt-Schwefel, elementarer Schwefel und freie Säure bestimmt, und die Polythionate als Differenz der gefundenen Werte gegen den Gesamt-Schwefel berechnet.(SieheTab.1)

Der Schwefel fiel stets kristallisiert an, und war von hellgelber Farbe. Er bildete selten ein loses Pulver, sondern meistens eine zusammenhängende Haut. Diese zeigte, vor allem bei 100°, „Struktur"; sie setzte sich aus fächer- und schnurähnlichen Gebilden zusammen, die ihrerseits wieder aus kleinen, erstarrten Tröpfchen bestanden. Außerdem waren auch immer Mengen von feinen, kristallinen Flocken vorhanden. Es sah meist so aus, als ob der S zweierlei Herkunft hätte, also von verschiedenen Reaktionen herrührte. In einigen Versuchen waren auch S-Kristalle an der Kolbenwand im Gasraum (auch Thermometer etc.) vorhanden, aber nur bei höherer Temperatur und nach längerer Reaktionsdauer. Gewöhnlich bildeten sich Ansätze, die als Kristallkeime wirkten und sich langsam zu großen, fächerförmigen Gebilden auswuchsen. Es wurde der S im Gasraum nie als zusammenhängende Haut beobachtet. In Versuch 37 erschienen am Kolbenhals sogar gelbe Tropfen, die beim Berühren erstarrten. Es lag also sicher unterkühlter S vor. Bei der Temperatur von 100° konnte kein Schwefel schmelzen, sofern man nicht eine Schmelzpunktserniedrigung annehmen will. Es ist daher wahrscheinlich, daß er aus einer Gasreaktion stammt, die sehr wohl flüssigen, unterkühlten S liefern könnte. Es bleibt zur Erklärung

Tabelle 1

Journ. Nr.	Temp. im Thermost.	Temp. im Kolben	Reakt. Dauer St.:Min.	Aussehen der Reaktions-Lösung	Geruch der Reaktions-Lösung	Aussehen der verdünnten Lösung	Mit N_2 gespült	Apparatur Nr.	Schwefel
4	20	–	1	gelb; klar	stark SO_2	opal.	nein	1	–
5	„	–	2	„ „	„ „	„	„	„	—
6	„	—	25;5	farblos[1]; klar	leicht SO_2	klar	„	„	—
20	50	—	1	blaßgelb; „	—	schw. opal.	ja	2	—
19	„	—	2	„	—	„	„	„	—
21	„	—	24	farblos; „	—	„	„	„	—
23	80	78	1	„ „	—	„	„	„	als zusammenhängende Haut
22	„	„	2	„ „	—	„	„	„	„
24	„	„	23	„ „	—	—	„	„	„
28	90,5	89,5	1	„ etw. trübe	—	schw. opal	„	„	„
29	„	89	2	„ „	—	„	„	„	„
30	91	88,5	23;30	„ klar	—	klar	„	„	„
34	100	100	1	schw. trübe	—	schw. opal.	nein	3	Schnüre aus erstarrten Tröpfchen
36	„	„	2	„ „	leicht SO_2	„	„	„	„
35	„	„	23	„ klar	„ H_2S	„	„	„	—
37	„	„	25;30	„ „	„ „	klar	„	„	—

Anmerkung: Die Horizontalstriche bedeuten, daß keine Beobachtung gemacht wurde.

[1]) anscheinend Beobachtungfehler.

nur die Annahme, daß Schwefel im Gasraum aus Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd gebildet wurde. Der Schwefelwasserstoff mag aus der Zersetzung von Polythionaten oder Wasserstoffpersulfiden stammen. In den Versuchen 35 und 37 wurde H_2S noch durch den Geruch wahrgenommen, und die Persulfide sind bei anderer Gelegenheit in konkreterer Form gefaßt worden.

Zur Beurteilung der quantitativen Ergebnisse der Versuche muß beachtet werden, welche Mengen an SO_2, Sulfat und Schwefel theoretisch zu erwarten wären, wenn die Reaktion quantitativ verliefe. Da je 25 ccm einer 2-molaren Lösung von Thiosulfat und ⅔-molare Schwefelsäure genommen wurden, sollte die Reaktion nach der Gleichung

$$\underset{3{,}206}{3(NH_4)_2S_2O_3} + \underset{0{,}5343}{H_2SO_4} = \underset{1{,}603}{3(NH_4)_2SO_4} + \underset{2{,}1373}{4S} + H_2O$$

verlaufen, wobei die darunter vermerkten Zahlen die angewandten und zu erwartenden Schwefelmengen angeben.

Die Berechnung der Versuchsergebnisse geschah, zur Erleichterung der Uebersicht, so, daß sowohl die reagierenden, wie die gebildeten Stoffe auf ihren S-Gehalt berechnet wurden. Die nachfolgende Tabelle 2 gibt einen Ueberblick über die Versuchsergebnisse. (Siehe auch Schaubilder 1—5.) Die angegebenen Sulfatwerte sind für die freie Säure der Reaktionslösungen korrigiert. Erläuterungen zur Tabelle sind in Teil B gegeben.

Tabelle 2

Journal Nr.	Temp. ° C	Reakt. Dauer St ; Min.	S eingeführt	S gewonnen	S als SO_4" korrig.	S als SO_4" % der Theor.	S elementar	S element % der Theor.	S als SO_2 in Lös.	S SO_2 als Gas	S als SO_2 total	S Gesamt in Lös.	S als Polythionat	S als S_2O_3" gefund.	S als S_2O_3" % d. Orig	S als freie Säure	Freie Säure in ccm $^4/_3$ n H_2SO_4	Freie Säure in % der eingef. H_2SO_4
4	20	1	3,7403	—	0,5873	36,7	0,4575	21,4	0,3065	—	0,3065	—	0,6474	1,7416	54,3	—	—	—
5	„	2	3,7403	—	0,5886	36,7	0,4663	21,8	0,2617	—	0,2617	—	0,7505	1,6732	52,2	—	—	—
6	„	25;5	3,7403	—	0,6373	39,8	0,5248	24,6	0,0234	—	0,0234	—	1,2632	1,2916	40,3	—	—	—
20	50	1	3,7380	3,7665	0,5878	36,7	0,5096	23,8	0,0457	0,0274	0,0731	3,2295	1,1283	1,4677	45,8	0	0	0
19	„	2	3,7378	3,7722	0,6081	37,9	0,5253	24,6	0,0216	0,0034	0,0250	3,2435	1,2583	1,3555	42,3	0	0	0
21	„	24	3,7386	3,7665	0,8899	55,5	0,9506	44,5	0,0096	0,0018	0,0114	2,8141	0,9572	0,9524	29,7	0,0050	0,23	0,9
23	80	1	3,7388	3,7683	0,7271	45,4	0,7099	33,2	0,0151	0,0025	0,0176	3,0559	1,0816	1,2296	38,4	0,0025	0,12	0,5
22	„	2	3,7386	3,7646	0,8526	53,2	0,9003	42,1	0,0166	0,0018	0,0184	2,8625	0,9440	1,0476	32,7	0,0017	0,08	0,3
24	„	23	3,7390	3,7584	1,5421	96,2	1,9898	93,1	0,0038	0,0027	0,0065	1,7659	0,0464	0,1552	4,8	0,0184	0,86	3,4
28	90	1	3,7390	3,7674	0,9289	58,0	1,0308	48,2	0,0180	0,0057	0,0237	2,7309	0,8126	0,9654	30,1	0,0060	0,28	1,1
29	„	2	3,7390	3,7764	1,1332	70,7	1,3407	62,7	0,0153	0,0051	0,0204	2,4306	0,5703	0,7045	22,0	0,0073	0,34	1,4
30	„	23;30	3,7386	3,7542	1,5839	98,8	2,0406	95,5	0,0018	0,0051	0,0069	1,7085	0,0003	0,1083	3,4	0,0142	0,66	2,6
34	100	1	3,7388	3,7546	1,1402	71,1	1,3594	63,6	0,0183	0,0230	0,0413	2,3722	0,4747	0,7332	22,9	0,0058	0,27	1,1
36	„	2	3,7383	3,7667	1,3586	84,8	1,6994	79,5	0,0146	0,0165	0,0211	2,0508	0,2185	0,4514	14,1	0,0077	0,36	1,4
35	„	23	3,7388	—	1,5628	97,5	—	—	0,0014	0,0133	0,0147	1,7217	0,0205	0,1226	3,8	0,0144	0,67	2,7
37	„	25;30	3,7388	3,7439	1,5622	97,5	2,0448	95,7	0,0009	0,0117	0,0126	1,6874	0,0015	0,1083	3,4	0,0145	0,68	2,7

Tabelle 3

Journal Nr.	S eingeführt	S gewonnen	S SO_4" gefund.	S SO_4" korrig.	S SO_4" % der Theor.	S elementar	S element. % der Theorie	S gesamt in Lösung	S als Polythionat	S als S_2O_3"	S als S_2O_3" % d. Orig.	S als freie Säure	Freie Säure ccm $^4/_3$ n H_2SO_4
107	8,015	8,1515	3,3088	3,2499	101,4	4,8092	100,0	3,3423	0,0295	0,0040	0,06	0,0589	2,76

Zum Beweis der Ausführbarkeit der Reaktion (8)

$$2(NH_4)_2S_2O_3 + SO_2 = 2(NH_4)_2SO_4 + 3S$$

wurde folgender Versuch gemacht.

In 50 ccm der 2m-Thiosulfatlösung wurde beim Kochpunkt (etwa 104°) SO_2 eingeleitet, wobei ein guter Kühler Konzentrationsänderungen verhinderte. Der anfängliche Siedepunkt fiel dabei rasch auf etwa 102°. Es wurde soviel SO_2 eingeleitet, daß immer etwas aus dem Kühler entwich. Die Lösung färbte sich zuerst gelb, dann schied sich langsam S ab. Während 13¼ Stunden wurde die Reaktion in Gang gehalten, wobei sich immer mehr S abschied und die trübe Lösung allmählich klar wurde. Dann wurde die Reaktion als beendet angesehen. Um die SO_2 auszutreiben, wurde durch die siedende Lösung ein lebhafter Stickstoffstrom geleitet. Die erst klare Lösung trübte sich dabei, wurde aber bald wieder klar. Nach 2¾ Stunden wurde filtriert und die Lösung, die schwach nach SO_2 roch, auf 1000 ccm verdünnt. Die Analyse ergab folgende Werte: (Siehe Tabelle 3)

Zur Berechnung des eingeführten Schwefels und der prozentualen Ausbeuten wurde angenommen, daß der Versuch wirklich nach Reaktion (8) verlaufen wäre, daß also von zwei Molen Thiosulfat ein Mol SO_2 verbraucht worden wäre. Bei der angewandten Menge Thiosulfat mußten dann folgende Werte gelten:

$$\begin{array}{cccc} 2(NH_4)_2S_2O_3 & + SO_2 = & 2(NH_4)_2SO_4 & + 3S \\ 6{,}412 & 1{,}603 & 3{,}206 & 4{,}809 \end{array}$$

2. Die Zersetzung von Ammonthiosulfat nach der Gleichung

$$(NH_4)_2S_2O_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + SO_2 + S + H_2O.$$

a) Die Abhängigkeit von Temperatur und Zeit.

Die Versuche zum Studium der Reaktion (2) wurden zunächst in der gleichen Weise vorgenommen, wie bei der Reaktion (1). Es gelten daher für Apparatur, Ausführung der Versuche und deren Auswertung dieselben Beschreibungen, die bei der Reaktion (1) im vorigen Abschnitt bis zur Tabelle 1 gegeben wurden. Selbstverständlich wurde die ⅔m H_2SO_4 durch 2m H_2SO_4 ersetzt, um das Molenverhältnis 1:1 zu haben. Auch die Art der Berechnung der Analysen geschah in gleicher Weise, wie bei der Reaktion (1). Genau wie in Tabelle 1 sollen nun in Tabelle 4 einige nicht quantitative Versuchsdaten gebracht werden.

Schon in den Versuchen bei 20° wurde beobachtet, daß die Hauptmenge des Schwefels in öliger Form ausfiel. In einem besonderen Versuch wurde ein solcher Tropfen durch Dekantieren gewaschen und in Wasser auf 100° erhitzt. Der Schwefel kristallisierte sehr bald, wobei er sich aufblähte. Ein starker H_2S-Geruch wurde bemerkt und durch Bleiacetat bewiesen. Die poröse Masse wurde zwischen den Fingern zerdrückt und gab dabei aus den großen Porenräumen reichlich H_2S ab.

Allem Anschein nach haben wir es bei dem „öligen" Schwefel mit einem oder mehreren Wasserstoffpersulfiden zu tun, oder mit einer Lösung von Schwefel in solchen Persulfiden. Nachdem diese Erkenntnis gewonnen war, wurde auch in der Literatur

Tabelle 4

Journ. Nr.	Temp. im Therm. °C	Temp. im Kolb. °C	Reakt. Dauer St ; Min.	zur Anal verd. auf	Aussehen der Reakt. Lösung	Geruch der Reakt. Lösung	Aussehen der verd. Lösung	Mit N_2 gespült	Apparatur Nr.	Schwefel
13	20	—	1	10 auf 100	gelb ; stark trübe	—	sehr milchig	ja	2	erst ölig, später kristallin
12	„	—	2	„	„ schwach trübe	—	langsam „	„	„	„
10	„	—	23;30	„	schwach gelb ; klar	—	klar	—	„	„
16	50	—	1	250	„ trübe	—	—	—	„	
17	„	—	2	500	„ „	—	—	—	„	
18	„	—	23	„	farblos ; klar	—	—	—	„	—
25	80	78	1	„	„ „		klar	ja	„	wulstige Blätter
26	„	„	2	„	„ „	—	„	„	„	„
27	„	„	24;30	„	„ „	—	„	„	„	„
33	90,5	89	1	„	schwach gelb ; „	—	schwach opal.	„	„	wie Rogenstein
32	„	89,5	2	„	farblos ; „	—	„ „	„	„	„
31	91	89,5	23	„	„ „	—	nicht „	„	„	„
40	100	100	1	„	schwach „ trübe	SO_2	schwach „	„	3	Aggregate von Kügelchen und Dendriten
39	„	„	2	„	„ klar	schwach SO_2	nicht „	Luft	„	„
38	„	„	22	„	„ „	„ „	„ „	N_2	„	„

gefunden, daß O. von Deines (17) bereits die Entstehung von Wasserstoffpersulfid aus Thiosulfat und Säure beschrieben hat. Die Tatsache dürfte demnach als gesichert gelten. Die primäre Entstehung von Wasserstoffpersulfid und die dadurch bedingte ölige Form des Schwefels erklären auch das Aussehen des festen Schwefels. Da in allen Versuchen der Schwefel aus öligen Formen entsteht, muß er nach dem Festwerden noch Merkmale davon haben: er erscheint wulstig, in Perlenform, etc. etc.

Uebrigens ist neben dem aus öliger Form entstandenen Schwefel, der massig ist, auch fein-flockiger kristalliner Schwefel vorhanden, der offenbar später in der Reaktion, wohl aus Polythionaten, entsteht. Während der erstere normal gelb ist, zeigt der letztere eine viel hellere Farbe, so wie der meiste Schwefel aus der Reaktion (1).

Der bei der Reaktion (1) beobachtete, aus der Gasphase stammende, Schwefel wurde auch bei einigen dieser Versuche wiedergefunden. Er trat hier besonders stark auf, in derselben Art, wie oben beschrieben. Hierbei verstärkte sich die Annahme, daß er vorwiegend aus den Persulfiden stamme, aus folgendem Grunde.

Bei den Versuchen bei 80 und 90° stieg das Thermometer nach der Mischung von Thiosulfat und Säure erst langsam an, hielt dann an und stieg weiter bis zur Endtemperatur. Beim Haltepunkt setzte explosionsartiges Aufbrausen der Lösung ein, der

schon gebildete Schwefel wurde umhergewirbelt, und Gas entwich in die Vorlage. Gleich nach der Zersetzung begann Schwefel sich an der Kolbenwand, am Thermometer, am Gasableitungsrohr etc. anzusetzen.

Wahrscheinlich muß man sich den Vorgang so erklären, daß beim beobachteten Zersetzungspunkt das primär gebildete Persulfid zerfällt und in der Gasphase H_2S und SO_2 miteinander reagieren. Etwas Persulfid mag auch wohl unzersetzt destillieren. Später kann dann auch noch die Bildung von H_2S aus Polythionaten mitwirken. Die Tatsache aber, daß sich der Schwefel im Gasraum erst nach der Zersetzung zeigt, ist Beweis dafür, daß die Persulfide die primäre Ursache sind. Dasselbe wird auch bei dem oben besprochenen Schwefel aus der Reaktion (1) gelten.

Zu der Zersetzung ist zu sagen, daß bei den Versuchen bei 80° in den zwei beobachteten Fällen die Temperaturen übereinstimmend zu 76—77° gefunden wurden. Die für die Zersetzung nötige Zeit betrug gegen 1 Minute. Wie schon gesagt, stieg dabei die Temperatur nicht weiter an. Erst nach der Zersetzung erfolgte ein weiterer Anstieg im alten Tempo. Daraus ist zu schließen, daß der Zerfall Wärme verbraucht, Wasserstoffpersulfid also eine exotherme Verbindung ist. Auch bei den Versuchen bei 90° wurde der Zerfallspunkt beobachtet. Er lag etwas höher, und zwar im Mittel dreier Versuche bei 84°. Da jede Reaktion Zeit zum Ablauf verbraucht, ist es sehr wohl denkbar, daß bei der höheren Temperatur die Lösung heißer wurde, als es zum Zerfall nötig war. In der Tat war auch die Zersetzung stürmischer als in den Versuchen bei 80°. Ich möchte deshalb glauben, daß die Temperatur von ungefähr 76—77° die Zersetzungstemperatur der gebildeten Persulfide besser darstellt, als die von 84°.*)

Zur Beurteilung der quantitativen Ergebnisse bedienen wir uns vorteilhaft der Summengleichung für die Reaktion 1:1 unter Zugrundelegung der in den Versuchen gebrauchten Mengen (25 ccm 2m Thiosulfat und 25 ccm 2m Schwefelsäure):

$$\underset{3{,}206}{(NH_4)_2S_2O_3} + \underset{1{,}603}{H_2SO_4} = \underset{1{,}603}{(NH_4)_2SO_4} + \underset{1{,}603}{SO_2} + \underset{1{,}603}{S} + H_2O.$$

Die nachfolgende Tabelle 5 gibt eine Uebersicht über die Ergebnisse dieser Versuchsreihe. Außerdem sind die Resultate in den Schaubildern 6—10 dargestellt (Besprechung siehe Teil B).

b) Die Abhängigkeit von der Konzentration der Säure.

Die zu diesen Versuchen benutzte Apparatur war denkbar einfach. Ein 200 ccm Jenaer Stehkolben wurde mit drei seitlichen Ansätzen versehen (im Winkel von 45°). Der eine Ansatz nahm das Thermometer auf, der zweite ein Gaseinleitungsrohr, der dritte einen Tropftrichter. Auf den Hals des Kolbens wurde ein

*) Anmerkung: Ramsay, Journ. Chem. Soc. **27,** Seite 857 (1874) machte bei der Zersetzung von Wasserstoffpersulfid in einer CO_2-Atmosphäre ebenfalls die Beobachtung, daß das Thermometer bei 78° stehen blieb. Es ist daher kaum zu bezweifeln, daß die Angabe von Landolt-Börnstein (II, S. 1490, [1923]) einer (bei 12°) schwach exothermen Zersetzung von H_2S_x zum Mindesten bei höheren Temperaturen nicht stimmt.

Tabelle 5

Journ. Nr.	Temp. °C	Reakt. Dauer St.;Min.	S eingeführt	S gewonnen	S als SO_4'' gef.	S als SO_4'' korr.	S als SO_4'' % d. Theor.	S elem.	S elem. % d. Theor.	S SO_2 in Lös.	S SO_2 als Gas	S SO_2 total	S SO_2 % d. Theor.	S Gesamt in Lös.	S als Polythionat	S S_2O_3'' gef.	S S_2O_3'' % d. Orig.	S als freie Säure	Freie Säure in ccm $4nH_2SO_4$	Freie Säure in % der eingef. H_2SO_4
13	20	1	4,804	4,7553	1,6358	—	—	0,9940	62,0	0,8118	0,1412	0,9530	59,5	3,6201	0,5977	0,5748	17,9	—	—	—
12	„	2	4,801	4,7543	1,6683	—	—	0,9940	62,0	0,7622	0,1516	0,9138	57,0	3,6087	0,5958	0,5824	18,2	—	—	—
10	„	23;30	4,803	4,7101	1,7434	—	—	1,0306	64,3	0,4094	—	0,4094	25,5	3,6795	1,3480	0,1787	5,6	—	—	—
16	50	1	4,805	4,8020	1,6484	1,2178	76,0	1,0788	67,3	0,4833	0,2478	0,7311	45,6	3,4754	1,0306	0,3131	9,8	0,4306	6,72	26,9
17	„	2	4,804	4,7988	1,6725	1,2511	78,0	1,1068	69,0	0,3787	0,3272	0,7059	44,0	3,3648	1,1081	0,2055	6,4	0,4214	6,57	26,3
18	„	23	4,805	4,7666	1,9568	1,3345	83,3	1,2938	80,7	0,1761	0,3016	0,4777	29,8	3,1712	0,9783	0,0600	1,9	0,6223	9,71	38,8
25	80	1	4,805	4,8013	1,7456	1,3162	82,1	1,2361	77,1	0,3000	0,3937	0,6937	43,3	3,1715	0,9980	0,1279	4,0	0,4294	6,70	26,8
26	„	2	4,806	4,8238	1,8415	1,3753	85,8	1,3527	84,4	0,2931	0,3740	0,6671	41,6	3,0971	0,8627	0,0998	3,1	0,4662	7,27	29,1
27	„	24;30	4,807	4,8132	2,3496	1,6032	100,0	1,8871	117,2	0,1167	0,3163	0,4330	27,0	2,6098	0,1252	0,0183	0,6	0,7464	11,64	46,6
33	90	1	4,805	4,7948	1,8368	1,3882	86,6	1,3715	85,6	0,1913	0,5479	0,7392	46,1	2,8754	0,7547	0,0926	2,9	0,4486	7,00	28,0
32	„	2	4,804	4,7992	1,9881	1,4812	92,4	1,5600	97,3	0,2086	0,4806	0,6892	43,0	2,7586	0,5025	0,0594	1,9	0,5069	7,91	31,6
31	„	23	4,804	4,8081	2,2851	1,6196	101,0	1,8957	118,3	0,0813	0,4806	0,5619	35,1	2,4318	0,0537	0,0107	0,4	0,6655	10,38	41,5
40	100	1	4,804	4,8121	1,8793	1,5075	94,0	1,5506	96,7	0,0345	0,9259	0,9604	59,9	2,3356	0,3722	0,0496	1,5	0,3718	5,80	23,2
38	„	2	4,803	4,7849	1,9209	1,5653	97,6	1,6429	102,5	0,0402	0,9374	0,9776	61,0	2,2046	0,2089	0,0346	1,1	0,3556	5,55	22,2
39	„	22	4,807	4,8101	1,9840	1,6185	101,0	1,7652	110,1	0,0037	1,0381	1,0418	65,0	2,0068	0,0113	0,0078	0,2	0,3655	5,70	22,8

Kugelkühler gesetzt, der mit mehreren NaOH-Waschflaschen verbunden wurde. Wurden große Flüssigkeitsmengen benutzt, so wurde ein 1000 ccm Erlenmeyer Kolben mit einem seitlichen Ansatz gebraucht. Der Ansatz trug dann den Rückflußkühler, und der Kolbenhals Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr. In einem Fall wurde ein 3-Liter-Standkolben ohne Ansatz verwandt. Da in der großen Apparatur immer nur sehr verdünnte Lösungen zur Reaktion kamen, konnte auf ein Thermometer verzichtet werden.

Zum Versuch wurde die Säure in den Kolben eingeführt, die Apparatur zusammengebaut und ein mäßiger Stickstoffstrom durch die Säure geleitet. Dann wurde erhitzt. Sobald der Kochpunkt erreicht war, wurde aus dem Tropftrichter das Thiosulfat unter mäßigem Stickstoffdruck langsam zugelassen. Der Zufluß des Thiosulfats wurde mit dem Hahn reguliert, aber es war schwer, Regelmäßigkeit zu erzielen; die Ausbildung des Tropftrichterrohrs als Kapillare half in der Beziehung viel. Außerdem wurde das Thiosulfat auf diese Weise vorgewärmt, da die Kapillare immer voll Flüssigkeit stand und sich ganz im Dampfraum befand. Wenn das Thiosulfat alle zugetropft war, wurde noch so lange erhitzt, bis die Lösung klar war, oder bis die in den meisten Versuchen benutzte Reaktionszeit erreicht war. Dann wurde in üblicher Art gekühlt und analysiert. Tabelle 6 enthält einige allgemeine Versuchsdaten.

Tabelle 6

Journ. Nr.	Temp. im Kolben °C	Reakt. Dauer St.;Min.	Eintropfzeit St.;Min.	$(NH_4)_2S_2O_3$ ccm Normalität	H_2SO_4 ccm Normalität	Aussehen der Reakt. Lösung	Geruch der Reakt. Lösung	Schwefel	Bemerkungen
104	100	3	1;39	2000;0,025	2000;0,05	schwach trübe	nach Std. etwas SO_2	feines Pulver	Lösung 5 Min. klar
62	„	3;49	3;19	200;0,25	200;0,5	„	kein SO_2		
61	„	3	1;28	25;2	100;1	fast klar	„		
60	„	3	2	„ „	50;2	schwach opal.	„	feines Pulver	
56	100—102	1;50	0;50	„ „	25;4	klar	„	geschmolz. Brocken	
57	101—103	2	1;33	„ „	25;4	schwach trübe	„	wulstige Stücke	
58	102—103	3	2;33	„ „	50;4	klar	„	geschmolz.	S in 1. Waschflasche
59	102->108	3	1;52	„ „	25;8	„	„	„	„
105	132	3	1;25	„ „	25;16,014	schwach trübe	„	„	„

Der Abfall der Temperaturen während der Versuche erklärt sich aus der Abnahme der Molekülzahl und der dadurch bedingten Abnahme der Siedepunktserhöhungen.

Nach den ersten tastenden Versuchen wurde die Reaktionszeit auf drei Stunden gehalten, mit Ausnahme des Versuchs 62, bei dem die Eintropfgeschwindigkeit nicht richtig eingeschätzt wurde.

Der Schwefel schied sich bei geringer Säurekonzentration als feines Kristallpulver ab, bei größerer aber in massigen Stücken, wie aus dem Schmelzfluß erstarrt. Das ist sicher darauf zurückzuführen, daß während der Reaktion der Schwefel erst als Wasserstoffpersulfid (oder als Lösung darin) anfiel. Es schien in den meisten Versuchen, als ob die Thiosulfattropfen untersänken und sich am Boden zu den öligen Tropfen der H_2S_x-Verbindung vereinigten. Diese Tropfen stiegen dann nach einiger Zeit unter Stoßen der Flüssigkeit, Verfestigung und Ausflachung an die Oberfläche. In verdünnten Lösungen waren diese Beobachtungen kaum zu machen, aber in konzentrierteren desto besser.

In allen Versuchen war auch Schwefel an den Glaswandungen des Gasraumes zu beobachten, im Kühler, und sogar in manchen Fällen (bei hohen Säurekonzentrationen) im Verbindungsrohr zwischen Kühler und Vorlage. Aus diesem Verbindungsrohr wurde es auch wohl durch das vom Stickstoff mitgerissene und dort kondensierte Wasser in die erste Waschflasche gespült. Dieser Schwefel zeigt an, daß H_2S entwickelt wurde, sei es nun aus Persulfiden oder aus dem Zerfall von Thioschwefelsäure nach einer noch unbekannten Reaktion. Die quantitativen Ergebnisse sind in Tabelle 7 verzeichnet und auch im Schaubild 11 dargestellt.

Da bei der Jodtitration der Reaktionslösungen nur Bruchteile eines Tropfens für den Umschlag gebraucht wurden, wurde zwischen SO_2 und S_2O_3'' nicht mehr unterschieden, sondern auf Thiosulfat berechnet. Die nach der alten Analysenmethode gefundenen, in Tabelle 7 mit $\oplus$ versehenen, Werte sind zu hoch. Kolonne 18 enthält die S-Werte für freie Säure, wie sie im Versuch gefunden wurden. Aber in den Kolonnen 19, 20 und 21 wurde nur die freie Säure angeführt, die mehr vorhanden war, als wie Säureüberschuß zu Beginn des Versuchs da war. Diese Art der Berechnung war nötig, um einen Vergleich zu ermöglichen mit den Versuchen dieser Reihe, in denen kein Säureüberschuß verwandt wurde, und mit den Versuchen früherer Abschnitte. Im Schaubild 11 wurden zur Vereinfachung die Mittel der sehr ähnlichen Versuche 56 und 57 aufgetragen. Ferner ist der absonderliche Versuch 58 nicht mit in die Kurven einbezogen worden. Er hatte zwar den gleichen Säureüberschuß wie 59, aber die Konzentration war bedeutend niedriger. Berechnet man die Normalität der Reaktionslösungen, so gehört Versuch 58 auf den Platz von ungefähr 6,5 n. Dahin passen auch die Resultate im allgemeinen ganz gut. Nur der Wert für SO_2 ist etwas hoch.

c) Die Abhängigkeit vom Kation des Thiosulfats und von der zur Zersetzung benutzten Säure.

Die Möglichkeit einer Beeinflussung der Reaktion (2) durch das Kation des Thiosulfats und die Zersetzungssäure sollte durch Versuche geklärt werden, in denen Ammonium durch Natrium und Barium, Schwefelsäure durch Phosphorsäure ersetzt wurde. Da ein sofortiger Umsatz zwischen dem Bariumthiosulfat und der Schwefelsäure zu erwarten war, sollte so die Versuchsreihe: starke Base (Na), schwache Base (NH_4) und freie Säure verwirklicht werden. Der Einfluß der Säurestärke war durch den Unterschied

Tabelle 7

Journ. Nr.	H_2SO_4 ccm Normalität	S eingeführt	S gewonnen	S SO_4'' gef.	S SO_4'' korr.	S SO_4'' % d. Theorie	S elementar	S elem. % d. Theor.	S SO_2 in Lös.	S SO_2 Gas	S SO_2 total	S SO_2 % d. Theorie	S Gesamt in Lös.	S als Polythionat	S S_2O_3'' gefund.	S S_2O_3'' % d. Orig.	S als gef. Freie Säure	S als wahre Freie Säure	Wahre F. S. in ccm 4n H_2SO_4	Wahre F. S. in % v. 25 ccm 4n H_2SO_4
104	2000:0,05	4,808	4 8310	1,6434	1,5576	97,2	1,4142	88,2	0,0118	1,4636	1,4754	92,0	1,9532	0,1292	0,1688	5,3	0,0858	0,0858	1,34	5,4
62	200:0,5	4,807	4,7991	1,6495	1,5759	98,3	1,4627	91,2	0,0026	1,4991	1,5017	93,7	1,8373	0,1272	0,0580	1,8	0,0736	0,0736	1,15	4,6
61	100:1	4,807	4,8149	1,6481	1,5868	99,0	1,5041	93,8	0	1,4863	1,4863	92,7	1,8245	0,1731	0,0033	0,1	0,0613	0,0613	0,96	3,8
60	50:2	4 807	4,8061	1,6531	1,5918	99,3	1,5172	94,6	0	1,4686	1,4686	91,6	1,8203	0,1652	0,0020	0 1	0,0613	0,0613	0,96	3,8
56	25:4	4,807	4,8018	1,6665	1,5711	98,0	1,5180	94,7	0	1,4228	1,4228	88,8	1,8610	0,1839	0,0106⊕	—	0,0954	0,0954	1,49	6,0
57	25:4	4,806	4,7989	1,6599	1,5781	98,4	1,5140	94,4	0	1,4286	1,4286	89,1	1,8563	0,1858	0,0106⊕	—	0,0818	0,0818	1,28	5,1
58	50:4	6,409	6,4250	3,2566	1,5635	97,5	1,4901	93,0	0	1,4446	1,4446	90,1	3,4903	0,2231	0,0106⊕	—	1,6931	0,0901	1,41	5,6
59	25:8	6,410	6,4061	3,3124	1,5580	97,2	1,4747	92,0	0	1 3501	1,3501	84,2	3,5813	0,2676	0,0013	0,1	1,7544	0,1514	2,36	9,4
105	25;16,014	9,621	9,6322	7,0148	1,5772	98,4	1,7277	107,8	0	0,7638	0,7638	47,6	7,1407	0,1233	0,0026	0,1	5,4376	0,6226	9,71	38,8

Schwefelsäure—Phosphorsäure gegeben. Außerdem sollte so festgestellt werden, ob die Schwefelsäure etwa andere S-Verbindungen als Sulfat (z. B. H_2S) zu liefern imstande wäre.

Apparatur und Ausführung der Versuche waren dieselben wie in Abschnitt b) dieses Kapitels. Nur beim Bariumthiosulfat wurde der Tropftrichter ersetzt durch die Nivellierbirne eines Azotometers, die mit Schlauch (plus Quetschhahn) und Glasrohr an den Reaktionskolben angeschlossen war. Das (sehr schwer lösliche) BaS_2O_3 wurde mit 25 ccm Wasser in der Birne aufgeschlämmt, setzte sich aber so schnell ab, daß nur eine Paste in die Säure gedrückt werden konnte. Am Schluß des Versuchs wurde auch das Wasser, das noch in der Birne verblieben war, zugegeben. Die Resultate sind in den Tabellen 6 A und 7 A niedergelegt.

Man sieht daraus, daß größere Abweichungen nur bei der schwachen Phosphorsäure auftreten, vor allem bei der sicher nur schwach dissoziierten 8-normalen.*) Die Abweichungen bei Ba-, NH_4-, und Na-Thiosulfat sind gering, ordnen sich aber zum Teil in entsprechende Reihen.

d) Versuche, den bei der Reaktion (2) hypothetisch entstehenden Schwefelwasserstoff abzufangen.

In einer Reihe qualitativer Handversuche wurden die verschiedensten Salze daraufhin untersucht, wie sie mit Thiosulfat reagierten. Wurden aus den Mischungen der Salze mit nicht angesäuertem Thiosulfat Metallsulfide in der Kälte oder Wärme ausgefällt, so wurden die Salze als unbrauchbar verworfen. Es wurden natürlich nur Metalle gewählt, deren Sulfide auch aus saurer Lösung ausfallen, also die der zweiten Gruppe der qualitativen Analyse. Dabei stellte sich heraus, daß Arsen als einziges Metall zu Hoffnungen berechtigte. Wenn man Thiosulfat und Natriumarsenit oder -arsenat mischt, so bleibt die Mischung völlig klar und farblos, selbst beim Erhitzen. Daraus wurde geschlossen, daß Arsen den Schwefel des Thiosulfats nicht herausnimmt. Um jegliche Möglichkeit einer Reduktionswirkung des Thiosulfats oder des Schwefelwasserstoffs auf die Arsensalzlösung auszuschalten, wurde nur 3-wertiges Arsen verwandt.

Beim Zusammenstellen der Arbeit wurde dann eine Literaturstelle gefunden (Gutmann und Weinland (37)), nach der Natriumarsenit das Thiosulfat entschwefelt nach der Reaktion

$$Na_2S_2O_3 + Na_3AsO_3 = Na_2SO_3 + Na_3AsSO_3.$$

Trotz dieser Angabe soll über die eigenen Versuche berichtet werden, da nicht Natriumarsenit, sondern de facto Arsenige Säure gebraucht wurde, dazu noch in saurer Lösung, in der das Natriummonooxysulfoarsenat sicher nicht existieren kann.

In den Versuchen wurde Natriumarsenit in der äquivalenten Menge Säure gelöst, dann die zur Reaktion erforderliche Säure-

*) Uebrigens entwickelt Ammonthiosulfatlösung, mit einer Lösung von primärem Kaliumphosphat erhitzt, beträchtliche Mengen H_2S.

Tabelle 6 A

Journ. Nr.	Temp. im Kolben	Reakt. Dauer St.:Min.	Eintropfzeit St.:Min.	Thio ccm Normalität	Säure ccm Normalität	Aussehen d. Reakt. Lösung	Geruch der Reakt. Lösung	Schwefel	Bemerkungen
123	102—104	3	1;15	(NH_4);25;2	H_3PO_4;25;4	klar	kein SO_2	geschmolzen	Flüssiger S an Kolbenwand
126	104—108	3	1;49	" " "	" " 8	schwach opal.	" "	"	
124	101—103	3	1;50	Na; " "	H_2SO_4; " 4	klar	" "	"	Weniger H_2S_x als bei $(NH_4)_2S_2O_3$
125	103—105	3	2;10	" " "	" " 8	"	" "	"	S in 1. Waschflasche
127	—	3	1;55	Ba; " "	" " "	"	" "	"	" " "

Tabelle 7 A

Journ. Nr.	H_2SO_3 ccm Normalität	H_3PO_4 ccm Normalität	BaS_2O_3 g	$(NH_4)_2S_2O_3$ ccm 2n	$Na_2S_2O_3$ ccm 2n	S eingef.	S gewonnen	S als SO_4'' gefunden	S als SO_4'' korrigiert	S als SO_4'' % d. Theor.	S elementar	S elem. % d. Theorie	S als SO_2 in Lös.	S SO_2 total	S als SO_2 % d. Theorie	S gesamt in Lös.	S als Polythionat	S als S_2O_3'' gef.	S als S_2O_3'' % d. Orig.	S als gef. Freie Säure	S als wahre Freie Säure	Wahre Fr. Sre. in ccm 4n Säure	Wahre Fr. Sre. in % v. 25 ccm 4n - H_2SO_4
123		25;4,06		25		3,204	3,1972	0,1236	0,1236	—	1,5912	99,3	0	1,4725	91,9	0,1335	0,0066	0,0033	0,1	0,1236	0,1236	1,93	7,7
126		25;8,04		25		3,204	3,2124	0,0442	0,0442	—	1,4758	92,1	0	1,4004	87,4	0,3362	0,2907	0,0013	0,04	0,0442	0,0442	0,69	2,8
124	25;4				25	4,805	4,8077	1,6250	1,5874	99,0	1,5155	94,5	0	1,4677	91,6	1,8245	0,1988	0,0007	0,02	0,0376	0,0376	0,59	2,4
125	25;8				25	6,408	6,4013	3,2986	1,5286	95,4	1,5172	94,6	0	1,3731	85,7	3,5110	0,2111	0,0013	0,04	1,7700	0,1670	2,60	10,4
127	25;8		13,377			6,403	6,4338	3,4076	1 6081	100,3	1,5218	94,9	0	1,3379	83,5	3,5741	0,1658	0,0007	0,02	1,7995	0,1965	—	—

menge zugefügt (oder As_2O_3 wurde in der Säure suspendiert) und in die zum Sieden erhitzte Lösung Thiosulfat eingetropft, ganz analog der Methode in der letzten Versuchsreihe. Auch die Apparatur war dieselbe. In den ersten beiden Versuchen allerdings wurde das Thiosulfat mit der Lösung von Arsenit in Säure vermischt und die Mischung dann am Rückflußkühler gekocht. Uebereinstimmend mit Salzer (35) und Raschig (38) wurde hierbei gefunden, daß die Lösung nach der Mischung der beiden Komponenten 6 Minuten lang klar blieb und sich dann erst trübte.

Die Säurekonzentrationen wurden so gewählt, wie in den Versuchen ohne Arsen. Dabei ist zu beachten, daß infolge der Zugabe von Säure zur Freimachung von Arsentrioxyd aus dem Arsenit die Konzentrationen nicht immer dupliziert werden konnten. Wo es angängig war, also in verdünnten Lösungen, wurde das Arsenit erst in Wasser gelöst und dann mit konzentrierterer Säure die gewünschte Konzentration hergestellt. Das Thiosulfat wurde immer als 2m-Lösung angewandt, außer bei den ganz verdünnten Lösungen. Die Menge des Arsens war in den meisten Fällen genügend, um die Hälfte des Thiosulfatschwefels zu binden; in einem Falle war sie sogar genügend für den gesamten Thiosulfatschwefel; in einem anderen Falle war sie geringer, als für den halben Thiosulfatschwefel nötig gewesen wäre. Bei Benutzung von Arsenit wurde zur Berechnung der erforderlichen Quantität angenommen, daß die in Merck's Index für Arsenit angegebene Zusammensetzung $NaAsO_2$ für das gelieferte Salz stimmte. Da ja immer ein großer Ueberschuß genommen wurde, kam es auf die genaue Zusammensetzung auch nicht an, solange es immer dieselben Mengen waren.

Die Reaktionslösungen wurden qualitativ auf ihre Acidität und ihren As-Gehalt untersucht, um sicherzustellen, daß genügend reaktionsfähiges Arsen zur Bindung etwaigen, bei der Reaktion entstehenden, Schwefelwasserstoffs vorhanden sei. In Tabelle 8 sind wieder qualitative Angaben über die Versuchsreihe gemacht.

Die Reaktionszeiten sind ziemlich ungleich; es war darauf wenig Wert gelegt worden, einmal, weil in den ganz verschiedenartigen Versuchen 72 und 74 gute quantitative Uebereinstimmung erzielt worden war, dann aber auch, weil die Reaktionsdauer nicht viel Einfluß haben konnte, wenn wirklich H_2S als primäres Zerfallsprodukt gebildet wurde. In dem Falle mußte nämlich die Reaktion durch das Abfangen des einen Zerfallsproduktes proportional der zugefügten Thiosulfatmenge und nicht der Zeit verlaufen. Die Eintropfzeit war unregelmäßig, weil der Tropftrichter schwer zu kontrollieren war.

Ausgeprägt war der Unterschied im Aussehen der Niederschläge. Bei geringen Säurekonzentrationen waren sie grobkörnigflockig, bei höheren dagegen fein-pulverig. Nur bei der konzentrierten Schwefelsäure wurde der Niederschlag wieder grob, sogar stückig und hart.

Quantitativ bestimmt wurde der Gehalt der Niederschläge an Arsensulfid und Schwefel. Die bei der Reaktion entstehende SO_2 wurde in den ersten Versuchen gar nicht bestimmt, später aber

Tabelle 8

Journal Nr.	Temp. im Kolben °C	Reakt. Dauer St.;Min.	Eintropfzeit St.;Min.	$(NH_4)_2S_2O_3$ ccm Normalität	H_2SO_4 ccm Normalität	H_2O ccm	Normalität der Säure ungefähr	As_2O_3 zugesetzt Gramm	$NaAsO_2$ zugesetzt Gramm	Festes As_2O_3 im Kolben bei Versuchsbeginn ?	Aussehen der Reakt. Lösung	Reakt. und Geruch der Lösung	Art des Niederschlags	Durch H_2S fällbares Arsen vorhanden	Bemerkungen
103	100	2	1;28	2000;0,025	2000;0,05	0	0,05	3,2987		nein	—	Sauer; nach Stunden SO_2	hell-sepia; flockig	ja	S im unteren Kühlerrohr
76	„	3	2;30	200;0,25	200;0,5	0	0,5		4,332	—	erst klar, dann Trübung Nieders.	kein SO^2	—	„	S im Kühler; Säureunterschuß
77	„	3	2;15	200;0,25	100;1 25;4/3	75	0,5		4,332	—	—	sauer kein SO_2	körnig	„	S bis zur 4. Kugel des Kühl.
84	„	2	1;40	200;0,25	100;1 25;4/3	75	0,5		4,332	—	--	„	„	„	S bis zur 4. Kugel des Kühl.
87	„	2	1;40	200;0,25	100;1 25;4/3	75	0,5		4,332	—	—	—	grob-körnig	—	—
79	„	2	0;55	25;2	25;4 25;4/3	50	1		4,332	kalt: wenig	—	SO_2	—	ja	S im Kühler
72	„	3;30	—	25;2	25,4 25;4/3	25	1,33		4,332	nein	—	sauer SO_2	—	„	gemischt und gekocht
74	„	2	1;30	25;2	25;4 25;4/3	25	1,33		4,332	—	—	sauer SO_2	—	„	—
73	„	3;30	—	25;2	50;4	25	1,56		8,664	ja	—	sauer	—	„	gemischt und gekocht; Säureüberschuß
80	„	2;15	0;30	25;2	25;4 25;4/3	0	2		4,332	kalt: ja h.: nein	—	SO_2	—	„	Wenig S im Kühler
81	„	2	1;10	25;2	50;2	0	2	3,2987		heiß: wenig	—	„	—	„	Wenig S im Kühler
99	„	1;43	0;41	25;2	50;2	0	2	3,2987			—	—	—	„	—
100	„	2	1;15	25;2	25;4 10;4/3	15	2		1,7328		—	—	—	„	—
75	Kp	2;30	1;45	25;2	25;8 25;4/3	25	2,67		4,332	nein	—	SO_2	—	„	doppelte Säuremenge
78	„	2	1;30	25;2	25;8 25;4/3	25	2,67		4,332	—	—	wenig SO_2	—	„	Wenig S im Kühler
101	⌒120	1	0;52	25;2	25;16,014 25;4/3	0	8,007		4,332	ja	—	schwach SO_2	—	„	Wenig S im Kühler
102	140—150	2	0;48	25;2	25; konz.	0	⌒35		4,332	ja	—	geruchl.	braun; grobkör.	„	S im Kühler u. 1. u. 2. Waschflasche; H_2S im Kühler

für jede Normalität wenigstens einmal. Die Analysenmethoden werden im folgenden Kapitel erörtert.

Tabelle 9 gibt einen Ueberblick über die Ergebnisse der Versuchsreihe, und Schaubild 12 stellt sie bildmäßig dar.

Tabelle 9

Journal-Nr.	H_2SO_4 ungefähre Normalität	S als As_2S_3	S als As_2S_3 Mittel	S elementar	S elementar Mittel	S als SO_2	S als SO_2 Mittel	S/As_2S_3 + S/elem.	S/As_2S_3 + S/SO_2
103	0,05	0		1,2544		1,3602		1,2544	1,3602
76	0,5	0,1351		0,7680		0,9892		0,9031	1,1243
77	0,5	0,2580		0,6199		1,1375		0,8779	1,3955
84	0,5	0,2953	0,2587	0,5754	0,6348	—		0,8707	—
87	0,5	0,2229		0,7090		—		0,9319	—
79	1	0,2339		0,8283		1,1775		1,0622	1,4114
72	1,33	0,2998	0,3045	0,6154	0,6083	—		0,9152	—
74	1,33	0,3092		0,6012		1,1024		0 9104	1,4116
73	1,56	0,4296		0,4570		—		0,8866	—
80	2	0,3315		0,6765		1,0261		1,0080	1,3576
81	2	0,3863	0,3846	0,5774	0,5370	—		0,9637	—
99	2	0,4361		0,3572		—		0,7933	—
100	2	0,2215		0,9365		—		1,1580	—
75	2,67	0,4784	0,4927	0,2988	0,2406	0,9493	0,9200	0,7772	1,4277
78	2 67	0,5070		0,1824		0,8906		0,6894	1,3976
101	8,007	1.1033		0,1393		0,4945		1.2426	1,5978
102	~35	1,0479		0,4309		0,3628		1.4788	1,4107

Für weitere Versuche wäre vielleicht zu empfehlen, nur Arsentrioxyd zu verwenden, um wohldefinierte Säurekonzentrationen zu halten, und auch eine Rückkehr zur Mischmethode der Versuche 72 und 73, die manche Vorteile vor der Tropfmethode hat. Mit verfeinerten Arbeitsmethoden ist zu hoffen, daß besser duplizierbare Resultate erhalten werden.

e) Versuche, die SO_2 abzufangen.

Während in der letzten Versuchsreihe versucht worden war, den als Zwischenprodukt vermuteten Schwefelwasserstoff durch Arsenit abzufangen, wurde als Gegenstück dazu nun versucht, die sowohl bei der Reaktion 3:1 als auch bei 1:1 auftretende SO_2 im status nascens durch Aldehydzusatz zu binden, und dadurch jegliche sekundäre Reaktion zu verhindern. Wenn das gelänge, müßte sich der Schwefelwasserstoff aus der Lösung abtreiben und direkt bestimmen lassen.

Schon die ersten qualitativen Versuche zeigten, daß auf diesem Wege nicht zum Ziele zu gelangen ist. Gibt man zu einer Ammonthiosulfatlösung Formalin und dann Schwefelsäure, oder eine Mischung von beiden, so tritt nicht einmal eine Trübung auf, geschweige denn eine Fällung von Schwefel, und es wird auch keine SO_2 entwickelt. Dieses Verhalten blieb dasselbe, ob nun im Molenverhältnis 3:1 oder 1:1 gearbeitet wurde. Selbst ein Kochen der Mischungen ließ sie klar: es wurde etwas H_2S entwickelt, ferner Formaldehyd, organische S-Verbindungen und saure Dämpfe.

Acetaldehyd für den gleichen Zweck gebraucht, verhielt sich etwas anders. Er verharzte langsam unter dem Einfluß des Thiosulfats, und es fiel allmählich S aus der Lösung aus, aber SO_2 wurde nicht entwickelt. Beim Erhitzen wurde viel H_2S entwickelt, desgleichen brennbare Gase, die im Geruch an Senföle erinnerten. Außerdem fiel ein gelbes Oel aus.

Schon diese ersten Versuche ließen vermuten, daß die Aldehyde mit Thiosulfat Verbindungen eingehen, die organischer Natur sind und eine normale Zersetzung unter S-Abscheidung verhindern. Auch beim Kochen muß die organische Bindung des Schwefels erhalten bleiben, weil auch dabei kein Schwefel abgeschieden wird, sondern organische Schwefelverbindungen entstehen. Die Bindung muß aber verhältnismäßig locker sein, denn die Lösungen zeigten alle einen sehr starken Jodverbrauch.

Die erste Vermutung war, daß sich irgendwelche Salze des Hexamethylentetramins gebildet hätten, die dann durch Säure nicht mehr in normaler Weise zersetzt worden wären. Zur Klärung wurde daher Natriumthiosulfat auf die oben angegebene Weise behandelt, und es zeigte sich, daß es sich genau so verhielt, wie das Ammonsalz. In diesem Fall ist das Verhalten also nicht von der Base abhängig, sondern von dem Thiosulfatrest. (Literatur zu diesem Abschnitt siehe Teil B.)

3. Ueber die aus Thiosulfat erhaltenen Wasserstoffpersulfide.

Bei allen Versuchen dieser Arbeit wurde direkt oder indirekt die Bildung von Wasserstoffpersulfid beobachtet. Es war natürlich, daß Versuche gemacht wurden, um das Persulfid zu isolieren und zu analysieren, um so, wenn möglich, aus der Produktion an Schwefelwasserstoff den in der Reaktion (2) zu erwartenden Ausfall an SO_2 zu berechnen.

Zunächst wurden die üblichen Mengen Thiosulfat und Schwefelsäure (je 25 ccm 2-molar) bei Zimmertemperatur zusammengegeben, die Vereinigung der Emulsion zu einem Tropfen abgewartet und dann dekantiert und mit angesäuertem Wasser gewaschen. Das hellgelbe, dünne Oel wurde mit Wasser in einer Kjeldal-Apparatur verkocht, wobei es sich zersetzte. Das übergehende Gas (H_2S) wurde in 1n NaOH aufgefangen, die Lauge mit Perhydrol oxydiert und dann zurücktitriert. Auf diese Weise wurden drei Versuche gemacht in denen 5, 10 und 20 Minuten gewartet wurde vor der Verarbeitung des Oeles. Die so bestimmten H_2S-Mengen waren außerordentlich gering, wie aus Tabelle 10 hervorgeht.

Tabelle 10

Journal Nr.	Wartezeit Min.	S als H_2S
69	5	0,003
66	10	0,005
68	20	0,004

Gesonderte Bestimmungen ergaben, daß aus 25 ccm 2m Thiosulfat ungefähr 0,5 ccm Rohpersulfid erhalten werden. Da der größte Teil aus S bestand, kann man wohl ein sp. Gew. von 2 annehmen. Unter der Annahme werden gegen 1 Gramm Rohpersulfid erhalten, was mit den gewichtsmäßig festgestellten S-Ausbeuten (siehe Tabelle 5, Versuche 10—13) gut übereinstimmt. Macht man die weitere Annahme, daß das Wasserstoffpersulfid vorwiegend als H_2S_2 vorlag, so berechnet sich der Persulfidgehalt des Rohproduktes auf rund 1 Prozent, was auch O. von Deines (17) annimmt.

Die obige Bestimmungsmethode ist mit schweren Mängeln belastet. Der Hauptnachteil liegt darin, daß in der langen Wartezeit, in der das Persulfid äußerst fein verteilt mit stark SO_2-haltigem Medium emulgiert ist, es der Zersetzung rasch anheimfallen muß. Es wurde versucht, das Persulfid im status nascens abzufangen (z. B. durch $CdSO_4$, Brucin), aber ein Erfolg war den Versuchen nicht beschieden.

Es wurde dann versucht, das Persulfid zu isolieren, um wenigstens festzustellen, welches von den in der Literatur beschriebenen Wasserstoffpersulfiden es sei.

Zunächst wurde die beste Darstellungsweise des Rohpersulfids in Handversuchen festgestellt. Bei niedriger Temperatur (0°) dauerte die Ausfällung über eine Stunde, und das Produkt war eine zähe Kristallmasse. Bei 50° ging die Ausfällung sehr rasch, und das Oel war dünnflüssig; beim Waschen aber ging es in einen Kristallbrei über. Die besten Resultate wurden bei Zimmertemperatur erzielt.

Größere Mengen des so dargestellten Rohproduktes wurden in einer von Bloch und Hühn (39) beschriebenen Apparatur destilliert. In zwei Versuchen wurden in den Vorlagen nur feine, farblose Tropfen als Wandbeschlag erhalten, obwohl 20 bzw. 60 Gramm Rohprodukt destilliert wurden. Da die Tropfen mit Alkalien (und nach Stunden auch freiwillig) kristallinen S ergaben, so ist kein Zweifel, daß wirklich Persulfid vorlag.

Um bei der Darstellung des Rohproduktes den Einfluß der SO_2 auf das Persulfid tunlichst auszuschalten, wurde ein Versuch gemacht, das Persulfid mit CS_2 auszuschütteln. Das Lösungsmittel wurde mit der H_2SO_4 vermischt und das Thiosulfat hineingegeben. Nach der ersten Abtrennung wurde noch zweimal ausgeschüttelt. Leider lösen sich auch sehr große Mengen SO_2 im CS_2, so daß der eigentliche Zweck nicht erreicht wurde. Die Lösung wurde an der Pumpe abgedampft, wobei die Temperatur nie 26° überstieg. Der Rückstand war ein strohgelbes, sehr mobiles Oel, das intensiv nach geschmolzenem Kollophonium roch. Bei der Destillation in der Bloch und Hühn'schen Apparatur wurden wieder nur feine, wasserklare Tröpfchen erhalten, aber keine Mengen, die zur Analyse gereicht hätten. Ein ähnlicher Versuch, in dem CCl_4 zum Ausschütteln verwandt wurde, verlief ganz ergebnislos. Ueberhaupt dürfte die Extraktionsmethode nicht allzu günstig sein, da sich SO_2 in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln gut löst.

Als letzte Möglichkeit wurde versucht, das gebildete Persulfid durch Zentrifugieren aus seinem ungünstigen Reaktionsmedium

möglichst rasch zu entfernen. Thiosulfat und Säure wurden gemischt und sofort zentrifugiert (graduierte Gläser). Das Rohpersulfid schied sich in genau derselben Menge und Konsistenz ab, als sonst. Da somit keine Aussicht für bessere Resultate gegeben war, wurde keine Destillation versucht.

Zum Abschluß dieses Kapitels wurde noch in der Apparatur von Bloch und Hühn Wasserstoffpersulfid destilliert, das nach einer Vorlesungsvorschrift von Schenck dargestellt worden war. Da die Persulfide äußerst empfindlich sind, konnten ja die obigen schlechten Resultate auf eine unzulängliche Apparatur zurückzuführen sein. Indessen zeigte es sich, daß die Destillation in beiden Vorlagen Destillate ergab, die die typischen Persulfidreaktionen zeigten. Die Apparatur war also einwandfrei und der Aufgabe voll gewachsen.

Was das Verhalten des Rohpersulfids anbelangt, so zeigte es alle charakteristischen Eigenarten reinen Wasserstoffpersulfids. Beim Kochen mit Wasser wurde es unter H_2S-Entwicklung zerstört, Alkalien lösten es zu Polysulfiden, im Kontakt mit Aethyl- und Methylalkohol und mit Aether zersetzte es sich ebenfalls. Eine ganz neue, besonders charakteristische, Reaktion der Persulfide wurde aufgefunden bei einem Versuch, Persulfid als organisches Salz abzuscheiden. Nach einer Angabe von Abegg (IV, 1, 1, S. 271) sollen Alkaloide mit Wasserstoffpersulfid sehr beständige Salze ergeben. Es wurde deshalb Brucin in Schwefelsäure gelöst und die nötige Menge Thiosulfat hinzugegeben. Sofort schied sich ein weißlich-gelbes Produkt aus, das wie geronnene Milch aussah. Zur Kontrolle wurde etwas (nach Schenck dargestelltes) Persulfid in CS_2 gelöst und eine Lösung von Brucin in CS_2 zugesetzt. Momentan trat eine rot-orange Färbung auf, dann folgte explosionsartige Zersetzung in S und H_2S, wobei die Flüssigkeit nebst nicht gelöstem S aus dem Glase herausgeschleudert wurde. In gleicher Art wirken Chinolin und Pyridin, und wahrscheinlich viele organische Basen. Auf das Medium kommt es dabei gar nicht an. Man kann die Basen in CS_2 oder Benzol lösen und das Persulfid gelöst oder ungelöst hinzugeben, oder man kann die Basen selbst zum Persulfid geben: immer tritt heftige Zersetzung ein. Sind die Basen in Säure gelöst, so fällt auf Zusatz von Thiosulfat nicht mehr Persulfid, sondern S aus.

Diese Erkenungsreaktion von Persulfiden ist viel empfindlicher und eindeutiger, als alle bisher gebräuchlichen. Z. B. wurde ein großer Tropfen Rohpersulfid aus Thiosulfat mit Alkali überschichtet. Es bildete sich eine oberflächliche Haut, aber der Tropfen blieb über eine Stunde flüssig. Dann wurde ein Tropfen Chinolin eingebracht und die Zersetzung war momentan im Gange und nach einer Minute restlos beendet.

4. Die Kristallform des seidigen Bariumsulfats.

Bei der Bestimmung von Sulfat in den Reaktionslösungen wird mit $BaCl_2$ in Gegenwart von Formaldehyd kalt gefällt, wobei $BaSO_4$ in seidenglänzender, etwas grauer Form ausfällt. Ein solcher Niederschlag ist im Gegensatz zu normal gefälltem $BaSO_4$ sehr voluminös. Da diese merkwürdige Form stets auftrat, und

nicht nur in Einzelfällen, wurde vermutet, daß es sich um eine noch unbekannte Kristallform, oder um ein Hydrat handelt. Es wurden daher verschiedene Präparate dargestellt und (geglüht oder lufttrocken) röntgenographisch untersucht, unter Verwendung von Cu-Strahlung. Es ergab sich, daß die Kristallform aller Präparate mit der normal gefällten Bariumsulfats vollkommen übereinstimmte. Bei der Herstellung der Präparate waren die verschiedensten Möglichkeiten berücksichtigt und nacheinander eliminiert worden: Einfluß von Polythionaten, Einfluß von Jod und Essigsäure. Offenbar hängt die seidige Form lediglich von der Gegenwart von Formaldehyd ab. Das ist auch ganz erklärlich. Aus Ammonsulfat und Formaldehyd bildet sich in der Lösung das Sulfat des Hexamethylentetramins, das sicherlich nur schwach dissoziert ist. Das SO_4-Ion wird also nicht aus anorganischer, sondern aus organischer Lösung ausgefällt und tritt deshalb in anormaler Form auf. Da die Kristallform völlig normal ist, bleibt nur die Annahme, daß die Kristalle sich regelmäßig zu gerichteten Aggregaten vereinigt haben. Das mikroskopische Bild des seidigen Sulfats zeigt nicht oder nur selten die charakterische Sägebock-Form des normalen Sulfats. Man sieht gewöhnlich nur unregelmäßige, plattige Kristallaggregate, mit ganz vereinzelten, und dann noch schlecht ausgebildeten, Sägebock-Formen. Auch diese Beobachtungen stützen die Auffassung, daß nicht das Kristallsystem, sondern die Kristall-Anordnung für die seidige Erscheinungsform verantwortlich zu machen ist.

D. Herstellung der Lösungen und Analysenmethoden.

Die Herstellung der Normallösungen geschah in folgender Weise:

1. $\frac{n}{1}$ Natronlauge

wurde durch entsprechende Verdünnung mit ausgekochtem, destilliertem Wasser aus einer „Oellauge" erhalten. Da sie nicht völlig karbonatfrei war, wurde sie einmal gegen Phenolphtalein und dann gegen Methylorange eingestellt, besonders, da beide Indikatoren im Verlauf der Arbeit benutzt werden mußten. Die Einstellung geschah gegen Bernsteinsäure und zur Kontrolle gegen de Haëns normale Fixanal-Schwefelsäure.

2. Schwefelsäure.

Die Schwefelsäuren 4n, 8n und 16n wurden durch Verdünnung reiner, konzentrierter Schwefelsäure und Einstellung gegen Natronlauge erhalten. Die Säuren 2n, 1n und $^4/_3$n wurden durch Verdünnung aus der 4n-Säure hergestellt.

3. Phosphorsäure.

4n und 8n Phosphorsäuren wurden aus 83prozentigem Phosphorsäuresirup durch Verdünnung hergestellt. Die Einstellung erfolgte mit Natronlauge, gegen Methylorange, wobei eine Lösung von primärem Kaliumphosphat (plus Methylorange) zum Farbenvergleich diente.

4. $\frac{n}{10}$ Jodlösung

wurde aus Jod und Jodkali in bekannter Weise hergestellt und gegen Arsenige Säure und Natriumthiosulfat eingestellt.

5. 2n Ammonthiosulfatlösung

wurde gegen $\frac{n}{10}$ Jodlösung eingestellt. Bei späterer Gelegenheit wurde der Titer durch Oxydation des Ammonthiosulfats in Bromwasser und Fällung des Sulfats als $BaSO_4$ roh kontrolliert. Außerdem wurde der Gehalt an SO_4'' gravimetrisch bestimmt, da Ammonthiosulfat wohl stets etwas sulfathaltig ist. In frischer Lösung wurde ¾%, in 8 Monate alter 1% Sulfat (bezogen auf Schwefel) gefunden.

6. Natriumthiosulfatlösung.

Eine 2n Lösung wurde aus reinstem Salz hergestellt, das sonst als Urtitersubstanz benutzt wurde.

7. Bariumthiosulfat.

Das Salz wurde durch Umsatz von $BaCl_2$- und $Na_2S_2O_3$-Lösungen hergestellt und durch Kochen mit Wasser gereinigt. Da die Löslichkeit sehr gering ist, wurde beim Versuch die benötigte Menge ausgewogen. Der Gehalt wurde durch Titration mit Jodlösung festgestellt.

Von den Lösungen wurden die 4n und 8n Schwefelsäure und die beiden 2n Thiosulfatlösungen so hergestellt, daß ihre Titer wirklich möglichst genau diesen geraden Zahlen entsprachen, damit die entsprechenden Molenverhältnisse bei den Umsetzungen gewahrt blieben. Die Abweichungen waren so klein, daß sie leicht innerhalb der Fehlergrenzen von Titrationsgenauigkeit, Pipettenfehlern, Kolbenfehlern etc. fielen. Ebenso genau waren die aus der 4n Säure durch Verdünnen hergestellten 2n, 1n und $^4/_3$n Säuren. Aus Gründen der Einfachheit wurden alle diese Lösungen für die Rechnungen als genau stimmend angesehen. Bei der 16n-H_2SO_4, den beiden Phosphorsäuren, Natronlauge und Jodlösung dagegen wurde stets der genau ermittelte Titer in den Berechnungen der Analysen verwandt.

Die Analysenmethoden wurden an die Arbeiten von Kurtenacker (18) angelehnt. Nur in wenigen Fällen erwiesen sich kleine Aenderungen als zweckmäßig oder notwendig.

Gelegentlich entstanden Schwierigkeiten dadurch, daß bei unvollständiger Zersetzung des Thiosulfats etwas Schwefel kolloidal gelöst blieb. Zuerst war daran gedacht worden, den Schwefel abzufiltrieren und dann zu analysieren. Der Gedanke wurde aber verworfen, da dann SO_2-Verluste unvermeidlich gewesen wären, und solche Verluste wären sicher schwerwiegender gewesen, als die geringen Verluste an kolloidal gelöstem S. Auch die von Kurtenacker (18) vorgeschlagene Fällung des kolloidalen Schwefels mit 0,02n Lanthanchloridlösung wurde versucht; sie führte aber nicht zum Ziele. Dieses ist wohl darauf zurückzuführen, daß in der vorliegenden Arbeit schon ohnehin sehr hohe Salz- und Säurekonzentrationen vorlagen. Es war daher von vornherein unwahr-

scheinlich, daß weiterer Elektrolytzusatz Erfolg haben würde. Andererseits kann daraus geschlossen werden, daß nur sehr wenig Schwefel kolloidal gelöst war. In der Tat hat die Summierung der Einzelanalysen ergeben, daß nur sehr unbedeutende Schwefelmengen verloren gegangen sein können.

Was nun die Beeinflussung der Analysen durch den kolloidalen S anbetrifft, so sind Fehler dadurch kaum entstanden. Bei der Bestimmung des Gesamtschwefels wird der kolloidale S oxydiert und als Sulfat bestimmt, entgeht also der Analyse nicht, sondern erscheint als Polythionat. Jodlösung scheint kolloidalen S nicht zu oxydieren; also treten bei der Bestimmung von gelöster SO_2, S_2O_3'' und von SO_4'' keine Fehler auf.

Im übrigen ist zu bemerken, daß der kolloidale S nur bei wenigen Versuchen stärker in die Erscheinung trat, vor allem bei den Versuchen bei niederer Temperatur. Im allgemeinen waren die Lösungen nur schwach getrübt und ließen eine Suspension nicht erkennen.

Bestimmung der gelösten SO_2.

Zu dieser Analyse wurde die Reaktionslösung immer verdünnt. Entweder wurden 5 ccm der Lösung auf 100 ccm aufgefüllt, oder die bereits auf 500 oder 1000 ccm verdünnte Lösung wurde direkt verwandt. Zur Analyse wurde mit H Cl angesäuerte $\frac{n}{10}$ Jodlösung, genau aus einer Bürette gemessen, mit der verdünnten Reaktionslösung bis zum Verschwinden des Stärke-Blautons titriert. Der so erhaltene Wert wurde auf die Menge der Reaktionslösung umgerechnet, die zur Bestimmung des Thiosulfats verwandt wurde. Da er die Summe von gelöster SO_2 und Thiosulfat darstellte, wurde von ihm der Jodverbrauch für Thiosulfat allein abgezogen, und so der Wert für die gelöste SO_2 als Differenz zweier Bestimmungen erhalten.

Bei sehr geringen Konzentrationen ist es vorteilhaft, die verdünnte Reaktionslösung direkt mit Jod zu titrieren, da sonst kein scharfer Umschlag zu erhalten ist.

Bestimmung des nicht umgesetzten Thiosulfats.

Eine weitere Probe der verdünnten Reaktionslösung wurde, nach Kurtenacker (18), mit 5 ccm Formalin versetzt und mit 1n NaOH gegen Phenolphtalein bis zur bleibenden Rosafärbung titriert. Dann wurde 2 Minuten gewartet, mit 20 ccm 10%iger Essigsäure angesäuert und sofort mit Jod bis zur Stärkebläuung titriert. Dieser Wert gibt ohne weiteres den Thiosulfatgehalt der Lösung an. Diese Methode war allerdings nicht zu gebrauchen bei sehr niedrigen Thiosulfatkonzentrationen, wie sie in den Versuchen vorkamen, in denen das eingeführte Thiosulfat weitgehend zersetzt wurde. Es wurde dann nämlich ein höherer Jodverbrauch festgestellt, als nach dem vorigen Abschnitt als Summe von SO_2 und Thiosulfat gefunden wurde. Aus den Zahlen hätte sich dann ein „negativer" Wert für SO_2 ergeben, was natürlich nicht möglich ist. Es ist anzunehmen, daß beim Neutralisieren mit Natronlauge aus Polythionaten etwas Thiosulfat gebildet wurde, das

dann den zu hohen Jodverbrauch veranlaßte. Der Fehler tritt natürlich bei allen Bestimmungen auf. Während er aber bei höheren Thiosulfatkonzentrationen nicht ins Gewicht fällt, führt er bei niedrigen, wie gesagt, zu den „negativen" Werten für SO_2.

Da für die vorliegende Arbeit die genaue Bestimmung der kleinsten Konzentrationen nicht von Bedeutung war, wurde in Fällen fast völliger Thiosulfatzersetzung die verdünnte Reaktionslösung mit Jod titriert (gewöhnlich nur ein Verbrauch von 1 bis 2 Tropfen) und der Gesamtwert als Thiosulfat berechnet.

Bei der Bestimmung des Thiosulfats fiel besonders auf, daß die zur Neutralisierung erforderliche Menge Lauge außerordentlich groß war, in vielen Fällen sogar einer größeren Säuremenge entsprach, als zum Versuch benutzt wurde. Dieser befremdliche Befund wurde in systematischer Untersuchung aufgeklärt: der hohe Laugenverbrauch ist darauf zurückzuführen, daß die Ammonsalze (sowohl unverändertes Thiosulfat als auch alle anderen Ammonsalze) mit Formaldehyd Salze des Hexamethylentetramins bilden, deren Säure-Ionen sich mit Lauge quantitativ titrieren lassen. Nach der Aufklärung dieser Frage wurde die Tatsache der Titrierbarkeit von Ammonsalzen mit Lauge nach Zusatz von Formaldehyd auch in der Literatur gefunden. (40—42).

Wahrscheinlich ist der Zusatz einer solch großen Laugenmenge dafür verantwortlich zu machen, daß, wie oben mitgeteilt, aus den Polythionaten etwas Thiosulfat zurückgebildet wurde, und dadurch die Kurtenacker'sche Methode kleine Fehler ergibt, die besonders bei geringen Konzentrationen auffallen.

Bestimmung von Sulfat.

Hierbei wurde genau nach Kurtenacker (18) verfahren. Eine Probe der verdünnten Reaktionslösung wurde zur Bindung der gelösten SO_2 mit 5 ccm Formalin versetzt und mit 1n NaOH gegen Phenolphtalein neutralisiert. Nach 5 Minuten wurde mit 20 ccm 10%iger Essigsäure angesäuert und mit Jodlösung bis zu einem schwachen Gelbton oxydiert. Mit einem Tropfen $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung wurde dann der Jodüberschuß zerstört, und nach entsprechendem Verdünnen (300—500 ccm, je nach der Sulfatkonzentration) das Sulfat in der Kälte mit $\frac{n}{10}$ $BaCl_2$-Lösung gefällt. Das Bariumsalz wurde aus einem Kapillartrichter tropfenweise zugesetzt, unter gutem Umrühren. Das $BaSO_4$ setzte sich immer sehr schön und schnell ab. Es wurde durch Dekantieren und auf dem Filter gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Das nach dieser Methode gewonnene $BaSO_4$ hatte immer ein schön seidiges Aussehen, war silberig-grau und garnicht dem durch normale Sulfatfällung erhaltenen blendend weißen $BaSO_4$ ähnlich. Es war, solange feucht, äußerst voluminös und verhielt sich fast wie ein Schwamm: man konnte aus dem zusammengelegten Filter reichlich Wasser auspressen (siehe Teil C).

Bestimmung des Gesamt-Schwefels.

Abgesehen von den ersten Versuchen wurde auch der Gesamtgehalt an S in den Reaktionslösungen untersucht, um die Summe

des in Form von Polythionaten vorhandenen Schwefels wenigstens als Differenz angeben zu können. Zu diesem Zweck wurde von der Reaktionslösung (meist verdünnt) in reichlich (sulfatfreies) Bromwasser unter stetem Umrühren einlaufen lassen. Alle S-Verbindungen, und selbst eventuell vorhandener kolloidaler S, wurden momentan zu Sulfat oder freier Schwefelsäure oxydiert. Der Bromüberschuß wurde dann durch Kochen beseitigt, die Lösung evtl. verdünnt, mit Ammoniak gegen Methylorange neutralisiert, mit 1—2 ccm konz. H Cl angesäuert und heiß mit heißer $\frac{n}{10}$ Ba Cl_2-Lösung gefällt (nach Treadwell) (43). Die Verarbeitung der stets grob-kristallinen, leicht filtrierbaren Niederschläge geschah in bekannter Weise.

Bestimmung des elementaren Schwefels.

Diese Bestimmung bereitete keine Schwierigkeit. Je nach den Verhältnissen wurde entweder die ursprüngliche Reaktionslösung, oder die verdünnte Lösung durch Tiegel der Berliner Porzellanmanufaktur mit porösem Boden, Nos.A1 und A2, filtriert. In letzterem Falle wurde meist so verfahren: Die Lösung wurde von der Hauptmenge des Schwefels in einen 500 (oder 1000) ccm Meßkolben abgegossen, der Schwefel wiederholt mit Wasser gewaschen (wobei die Waschwässer natürlich in dem Meßkolben gesammelt wurden) und in den Filtertiegel gebracht. Nachdem dann die einzelnen Analysen der verdünnten Reaktionslösung gemacht waren, wurde der mit in den Meßkolben übergeschwommene Schwefel mit der Hauptmenge im Filtertiegel vereinigt. Der S im Tiegel wurde reichlich mit Wasser gewaschen und im Dampftrockenschrank getrocknet, wonach er gewogen wurde.

Lag der Schwefel in „öliger" Form vor (fast immer bei der Reaktion 2), so wurde er durch Erhitzen in Wasser zum Kristallisieren gebracht und dann filtriert. Wenn man diesen Kunstgriff nicht anwendet, so verstopft sich der Tiegel sehr leicht. Auch kolloidaler S war stets schwer filtrierbar.

Bestimmung der gasförmigen SO_2.

In den meisten Versuchen war eine quantitative Erfassung der gasförmig entweichenden SO_2 nötig. Jodlösung vorzulegen war wegen des zu hohen Jodverbrauchs möglichst zu vermeiden (in manchen Fällen hätte ein Liter $\frac{n}{10}$ Jodlösung vorgelegt werden müssen!). Daher wurde das Schwefeldioxyd in 1n NaOH aufgefangen, die Lauge nach dem Versuch in ein Becherglas gespült, mit Perhydrol oxydiert (10 ccm auf 100 ccm vorgelegte Lauge), auf 500 ccm aufgefüllt und aliquote Teile mit 1n H_2SO_4 titriert. Bei diesem Verfahren wird das Natriumsulfit zu -sulfat oxydiert und die nicht verbrauchte Lauge wird zurücktitriert. Zu beachten ist noch, daß Perhydrol meist schwach sauer ist. Es wird am besten gegen Methylorange neutralisiert, ehe es zur Oxydation verwandt wird. Diese Methode wurde angelehnt an die im Lunge-Berl (44) für einen anderen Zweck vorgeschlagene.

Bestimmung der freien Säure.

Als freie Säure lagen vor die in Wasser gelöste SO_2 und die zur Reaktion nicht verbrauchte Schwefelsäure. Die letztere mußte bestimmt werden, um von dem analytisch erhaltenen Sulfatwert die der freien H_2SO_4 entsprechende Größe abzuziehen, und so das in der Reaktion gebildete Ammonsulfat zu berechnen, dann aber auch, um einen Anhalt zu bekommen, ob bei der Reaktion irgendwie freie Schwefelsäure gebildet wurde. Der jodometrisch gefundene Gehalt der Lösung an SO_2 wurde auf 1n NaOH umgerechnet, wobei nach der Gleichung

$$NaOH + SO_2 = NaHSO_3 \quad (45)$$

ein Mol SO_2 einem Mol NaOH äquivalent ist. Die so gefundenen, der gelösten SO_2 entsprechenden, ccm 1n NaOH wurden von dem Gesamtverbrauch an Lauge (für SO_2 und H_2SO_4) abgezogen. Die Differenz ergab dann die nicht zur Reaktion verbrauchte und die evtl. neu gebildete H_2SO_4.

Bestimmung von Schwefelwasserstoff als Arsentrisulfid.

Der vor allem bei der Reaktion (2) auftretende Schwefelwasserstoff wurde mit Arseniger Säure abgefangen. Hierbei wurde als unlösliches Produkt eine Mischung von As_2S_3, S und As_2O_3 erhalten. Die nach vielerlei Versuchen als endgültig angenommene und angewandte Bestimmung des H_2S in diesem Gemisch wurde wie folgt ausgeführt:

Die Mischung von Arsentrisulfid, Schwefel (und evtl. Arsentrioxyd) wurde im Reaktionskolben mehrmals mit Wasser (und evtl. auch H Cl) gekocht, und die Waschwässer durch einen Porzellanfiltertiegel gegossen. Dann wurde in den Tiegel gespült und noch einige Male mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Dampftrockenschrank wurde zur Entfernung des elementaren Schwefels mit CS_2 zweimal extrahiert, getrocknet und gewogen. Daran schloß sich eine Extraktion mit kaltem Ammonkarbonat, Trocknen, Wägen und wieder Extraktion mit CS_2. So wurde zwischen CS_2 und Ammonkarbonat abgewechselt, bis der Tiegel keinen Gewichtsverlust mehr erlitt. Im allgemeinen kommt man mit einer Ammonkarbonat- und zwei CS_2-Extraktionen aus, aber in einigen Fällen muß häufiger extrahiert werden.*)

*) Anmerkung: Auch Raschig (46) machte in seinen Arbeiten über die Pentathionsäure Bekanntschaft mit solchen Gemischen von Arsentrisulfid und Schwefel. Leider kam seine Analysenmethode erst zu meiner Kenntnis, nachdem die Arbeit an meiner Methode schon sehr weit gediehen war; sie wurde daher nicht benutzt. Wenn sie verläßliche Werte liefert, würde sie vor meiner Methode den Vorzug der Zeitersparnis haben, da sie nur titrimetrisch arbeitet.

Für die Anregung zu dieser Arbeit bin ich Herrn Professor Dr. Gluud verbunden. Ihm und seinem Mitarbeiter, Herrn Dr. Klempt, sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. Schenck möchte ich für manchen guten Ratschlag an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Literatur.

1. W. Feld, Z. f. angew. Ch. **25,** S. 710 (1912). — D. R. P. 271105.
2. D. R. P. 415 587 der Gesellschaft für Kohlentechnik.
3. Gluud und Schönfelder, Ber. d. Ges. f. Kohlentechnik, Bd. 2, Heft 1, S. 23 (1923).
4. Erdmann, Lehrbuch d. anorg. Ch. (1902), S. 256.
5. K. A. Hofmann, Lehrbuch d. anorg. Ch., 2. Aufl., S. 169 (1919).
6. Abegg, Handbuch, IV, 1, 1, S. 515 (1907).
7. Colson, Bull. soc. chim. (2), **34,** S. 66 (1880).
8. Vaubel, Ber. **22,** S. 1686 (1889).
9. Vortmann, Ber. **22,** S. 2307 (1889).
10. Abegg, Handbuch, IV, 1, 1, S. 529 (1907).
11. Bassett und Durrant, Journ. Chem. Soc. Lond., S. 1404 ff. (1927).
12. Foerster, Lange, Droßbach und Seidel, Z. anorg. und allg. Ch. **128,** S. 245 ff. (1923).
13. Gil und Beato, Ber. **56,** S. 2451 (1923). — Ann. Fis. Quim. **22,** S. 84 (1924).
14. Colefax, Journ. Chem. Soc. Lond., S. 176 ff. (1892).
15. Kurtenacker und Czernotzky, Z. anorg. und allg. Ch. **175,** S. 238; 367 (1928).
16. Riesenfeld und Grünthal, Medd. Nobelinstitut **6,** No. 9, 1—36. — Zentr. Bl. II, S. 288 (1924).
17. O. von Deines, Z. anorg. und allg. Ch. **177,** S. 13 (1929).
18. Kurtenacker und Goldbach, Z. anorg. und allg. Ch. **166,** S. 177 ff. (1927).
19. Debus, Lieb. Ann. 244, S. 76 ff. (1888).
20. Heinze, Journ. prakt. Ch. **99,** S. 109 (1919).
21. Raschig, Z. f. angew. Ch. **33,** S. 260 (1920).
22. Riesenfeld und Feld, Z. anorg. und allg. Ch. **119,** S. 225 ff. (1921).
23. Foerster und Hornig, Z. anorg. und allg. Ch. **125,** S. 86 ff. (1922).
24. Josephy, Z. anorg. und allg. Ch. **135,** S. 21 ff. (1924).
25. Raschig, Schwefel- und Stickstoffstudien, S. 273 ff. (1924).
26. Kurtenacker und Kaufmann, Z. anorg. und allg. Ch. **148,** S. 43 ff. (1925).
27. Foerster und Vogel, Z. anorg. und allg. Ch. **155,** S. 161 ff. (1926).
28. Foerster und Centner, Z. anorg. und allg. Ch. **157,** S. 45 ff. (1926).
29. Kurtenacker und Czernotzky, Z. anorg. u. allg. Ch. **174,** S. 179 ff. (1928).
30. Weitz und Achterberg, Ber. **61,** S. 399 ff. (1928).
31. Terres und Overdick, Gas und Wasserfach **71,** S. 50 ff. (1928).
32. Kurtenacker und Ivanow, Z. anorg. und allg. Ch. **185,** S. 337 ff. (1930).
33. Kurtenacker und Matejka, Z. anorg. und allg. Ch. **193,** S. 367 ff. (1930).
34. Raschig, Schwefel- und Stickstoffstudien, S. 286 (1924).
35. Salzer, Ber. **19,** S. 1696 (1886).
36. Raschig, Schwefel- und Stickstoffstudien, S. 299 (1924).
37. Gutmann und Weinland, Z. a. Ch. **17,** S. 409 (1898).
38. Raschig, Schwefel- und Stickstoffstudien, S. 280 (1924).
39. Bloch und Hühn, Ber. **41,** S. 1961 ff. (1908).
40. Kolthoff, Die Maßanalyse, Bd. 2, S. 159 (1928).
41. Sander, J. f. Gasbel. (1921), S. 770.
42. Keller, Laboratoriumsbuch f. d. Kokerei- und Teerproduktenindustrie d. Steinkohle, S. 61 (1923).
43. Treadwell, Quantitative Analyse, Bd. 2, S. 398 (1923).
44. Lunge-Berl, Chem.-Techn. Untersuchungsmethoden, Bd. 3, S. 296 (1911).
45. Treadwell, Quantitative Analyse, Bd. 2, S. 505 (1923).
46. Raschig, Schwefel- und Stickstoffstudien, S. 281 (1924).

Lebenslauf.

Ich, Hermann Hill, verheiratet, evangelischer Konfession, wurde geboren am 23. Juli 1901 zu Herne i. W. als Sohn des Grubensteigers Fritz Hell. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule bezog ich die Oberrealschule zu Bochum, von der ich am 4. Juni 1919 das Zeugnis der Reife erhielt. Bis Ostern 1920 war ich als Zeitfreiwilliger bei der Reichswehr und begann darauf das Studium der Chemie in Leipzig. Dort machte ich am 18. 11. 1921 das erste und am 4. 7. 1922 das zweite Verbandsexamen. Im Wintersemester 1922/23 war ich an der Universität Köln eingeschrieben. Die fortschreitende Inflation machte mir ein weiteres Studium unmöglich. So wanderte ich nach knapp einjähriger Tätigkeit in der deutschen Industrie nach den Ver. Staaten von Nord-Amerika aus. In Amerika war ich fast sieben Jahre in den Forschungslaboratorien eines großen Industriekonzerns wissenschaftlich tätig, davon in letzter Zeit als Abteilungsleiter. Neben meiner Tätigkeit war ich 4 Semester an der Universität Pittsburgh immatrikuliert. Wegen der schlechten Bedeutung meines Geburtsnamens in der englischen Sprache war ich gezwungen, meinen Namen von Hell in Hill umzuändern.

Nach Deutschland zurückgekehrt, hörte ich während des Sommersemesters 1930 in Bonn. Vom Wintersemester 1930/31 ab war ich an der Universität Münster i. W. immatrikuliert, wo ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Gluud meine Doktorarbeit anfertigte.